



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Profesional de Química

**Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre
por el proceso poliol asistido vía microondas**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Joel Claudio RENGIFO MARAVI

ASESOR

Aldo Javier GUZMÁN DUXTAN

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Rengifo, C. (2016). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre por el proceso poliol asistido vía microondas*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

Central: 619 7009 anexos 1236 Teléfax: 1299
Ciudad Universitaria - Calle Germán Amézaga 375 - Lima 1

"Año de la consolidación del Mar de Grau"

ACTA DE TITULACIÓN POR TESIS

Los suscritos miembros del Jurado, nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia del **Dr. NELSON JUVENAL TAPIA HUANAMBAL** (Presidente), el **Dr. JUAN LADISLAO ARROYO CUYUBAMBA** (Miembro) y el **Quím. ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN** (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la **TESIS**, titulada "**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE POR EL PROCESO POLIOL ASISTIDO VÍA MICROONDAS**", después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la **TESIS** elaborada por el Bachiller en Química: **JOEL CLAUDIO RENGIFO MARAVI**; para optar el **TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO**, acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

DIECIOCHO

(LETRA)

18

(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 09 de setiembre del 2016.

Dr. NELSON JUVENAL TAPIA HUANAMBAL
PRESIDENTE

Dr. JUAN LADISLAO ARROYO CUYUBAMBA
MIEMBRO

Quím. ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN
ASESOR

Dr. JULIO CÉSAR SANTIAGO CONTRERAS
DIRECTOR (e) DE LA E. P. DE QUÍMICA



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al FINCyT por todo el financiamiento brindado en el desarrollo de esta investigación mediante el proyecto N° 135-FINCyT-IB-2013.

A la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Por ser una gran institución y darme la oportunidad de pertenecer a ella.

Al Dr. Aldo Javier Guzmán Duxtan, por asesorarme en este trabajo, por su conocimiento y enseñanzas; por el apoyo que me ha brindado sin el cual no hubiera podido terminar este trabajo. Del cual admiro mucho su gran capacidad de compartir conocimiento.

A mi madre por ser parte fundamental en mi vida, y enseñarme que los sueños se alcanzan a base de esfuerzo y trabajo, por su apoyo incondicional en momentos difíciles y sobre todo por todo el amor y las enseñanzas que me brindado a lo largo de mi vida.

A Elizabeth Liz Verde Ramírez, por su amistad, motivación y consejos que siempre me ha brindado, tanto durante toda la carrera en la universidad como en los momentos durante la realización de la tesis”.

A mis amigos Femando Arias Grandes y Henry Alonso Cárcamo Cabrera miembros del GQQC (Grupo de Química Quántica Computacional), por su grata compañía y apoyo incondicional tanto en el periodo que fui miembro del GQCC como en los momentos durante la realización de la tesis”.

Tesis presentada a la Facultad de Química e Ing. Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, como parte de requisito para la obtención del título profesional de Químico.

Área de concentración:

Fisicoquímica

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a todas las personas que creyeron en mí y que me apoyaron en la realización de la tesis, tanto por la motivación como en la realización de la misma.

Frases

“Siempre he querido saber tanto como sea posible sobre el mundo.”

“Cuando una persona mayor y distinguida te hable, escúchala atentamente y con respeto - pero no le creas. Nunca pongas tu confianza en algo mas que en tu propio intelecto. El mayor, no importa si tiene el pelo gris o ha perdido el pelo, no importa si se trata de un premio Nobel, puede estar equivocado. El mundo avanza, año tras año, siglo tras siglo, mientras los miembros de las generaciones más jóvenes averiguan las cosas erróneas que dijeron sus predecesores. Así que siempre hay que ser escépticos - siempre hay que pensar por uno mismo.”

“La satisfacción de la propia curiosidad es una de las mayores fuentes de felicidad en la vida.”

Linus Pauling

RESUMEN

El proceso de poliol es uno del método de síntesis de NPs metálicas, en que se utiliza como disolvente un alcohol, que es generalmente un diol, que no sólo actúa como disolvente, sino también como un agente reductor. Se sintetizan NPs_{Cu} mediante el método del polio asistido mediante irradiación MW. La técnica de calentamiento MW tiene la ventaja sobre el calentamiento convencional de calentamiento, porque se produce directamente desde el seno de la solución. El calentamiento MW se basa en la radiación electromagnética MW que se utiliza con éxito para calentar muchos materiales dieléctricos, debido a la propiedad de pérdida de tangente ($\tan \delta$) del disolvente empleado. El presente método se basa en la gran capacidad específica del EG, de convertir la energía electromagnética en calor, siendo el tangente de pérdida de 1,350. El proceso de síntesis se realizó en un horno de MW adaptado para la síntesis, que trabaja a 220V, 60 Hz, 1,2 kW. Para la síntesis de NPs_{Cu} se utilizó como dispersantes a la PVP, el AA como agente reductor, el precursor utilizado es el $\text{Cu}(\text{Ac})_2$. La síntesis tiene varios parámetros tales como el ciclo de potencia del MW, el tiempo de adición de los reactivos, el orden de adición de los reactivos y la relación molar del agente reductor-precursor, lo demás parámetros se mantuvieron constantes para observar la influencia de los anteriormente mencionados. Las NPs_{Cu} se caracterizaron por DRX, FRX, UV-Vis y SEM.

LISTA SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Acetato de cobre anhidro	Cu(Ac)₂
Acetato de cobre hidratado	Cu(Ac)₂.2H₂O
Ácido Ascórbico	AA
Ácido cítrico	AC
Cobre metálico	Cu⁰
Difracción de Rayos X	DRX
Dispersión de Luz Dinámica	DLS
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	FTIR
Etilenglicol	EG
Fluorescencia de Rayos X	FRX
Hertz	Hz
Kilo Dalton	KD
Kilo Watt	KW
Kilo Voltio	KV
Microondas	MW
Microscopia electrónica de Barrido	MEB
Nanopartícula	NP
Nanopartículas	NPs
Nanopartículas de cobre	NPsCu
Nanopartículas de plata	NPsAg
Nanopartículas de oro	NPsAu
Oro metálico	Au⁰
Plata metálica	Ag⁰
Polivinilpirrolidona	PVP
Potencia de ciclo de MW	P_{ciclo}
Reflexión Total Atenuada	ATR

Reacción

RX

Tiempo de agitación

t_{ag}

Ultravioleta Visible

UV-Vis

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. ISM de frecuencias de MW ISM de frecuencias de MW.

Tabla 2. Tangente de pérdida ($\tan\delta$) de varios solventes a 20°C y 2.45Hz.

Tabla 3. Lista y condiciones de los antecedentes.

Tabla 4. Datos de la síntesis el método A.

Tabla 5. Datos de la síntesis por la técnica MW método B.

Tabla 6. Datos del método 1.

Tabla 7. Datos del método 2.

Tabla 8. Matriz de correlación de los valores propios calculado mediante el software Minitab 16.

Tabla 9. Datos de 3.1 gaussiana 1.

Tabla 10. Datos de 3.1 gaussiana 2.

Tabla 11. Datos de 3.1 gaussiana 3.

Tabla 12. Datos estadísticos 3.11.

Tabla 13. Datos de 3.2 gaussiana 1.

Tabla 14. Datos de 3.2 gaussiana 2.

Tabla 15. Datos de 3.2 gaussiana 3.

Tabla 16. Datos estadísticos de 3.2.

Tabla 17. Datos de 3.3 gaussiana 1.

Tabla 18. Datos de 3.3 gaussiana 2.

Tabla 19. Datos de la 3.3 gaussiana 3.

Tabla 20. Datos estadísticos de 3.3.

Tabla 21. Datos de 3.4 gaussiana 1.

Tabla 22. Datos de 3.4 gaussiana 2.

Tabla 23. Datos de 3.4 gaussiana 3.

Tabla 24. Datos estadísticos de 3.4.

Tabla 25. Datos de 4.1 gaussiana 1.

Tabla 26. Datos de 4.1 gaussiana 2.

Tabla 27. Datos de 4.1 gaussiana 3.

Tabla 28. Datos estadísticos 4.1.

Tabla 29. Datos de 4.2 gaussiana 1.

Tabla 30. Datos de 4.2 gaussiana 2.

Tabla 31. Datos de 4.2 gaussiana 3.

Tabla 32. Datos estadísticos de 4.2.

Tabla 33. Datos de 4.3 gaussiana 1.

Tabla 34. Datos de 4.3 gaussiana 2.

Tabla 35. Datos de 4.3 gaussiana 3.

Tabla 36. Datos estadísticos 4.3.

Tabla 37. Datos de 4.4 gaussiana 1.

Tabla 38. Datos de 4.4 gaussiana 2.

Tabla 39. Datos de 4.4 gaussiana 3.

Tabla 40. Datos estadísticos de 4.4.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cobre en estado nativo.

Figura 2. Espectro electromagnético.

Figura 3. Campo magnético y eléctrico componentes de la radiación MW.

Figura 4. Mecanismo de la interacción dipolar.

Figura 5. Mecanismo de la conducción iónica.

Figura 6. Diferencia entre de la transferencia de calor entre el calentamiento convencional y MW.

Figura 7. Esquema de un magnetrón.

Figura 8. Horno MW con dos sistemas de cavidad y de guías de ondas: a) sistema multimodos y b) sistema monomodo.

Figura 9. Sobrecalentamiento observado para el etanol.

Figura 10. Coordenadas de reacción de una reacción exotérmica.

Figura 11. Coordenada de una reacción consecutiva.

Figura 12. Matriz de diseño experimental de 2^3 .

Figura 13. Esquema del bombardeo de rayos X a la muestra.

Figura 14. Imagen del disco de Airy.

Figura 15. Imagen del fenómeno de retrodispersión de electrones.

Figura 16. Difracción de los rayos X.

Figura 17. Esquema de la fluorescencia de los átomos.

Figura 18. Fluctuación de la intensidad de la difusión en el tiempo.

Figura 19. MW adaptado para síntesis química.

Figura 20. Trampa para gases.

Figura 21. Balón de dos bocas.

Figura 22. Línea Schlenk.

Figura 23. Embudo Schlenk con frita.

Figura 24. PVP.

Figura 25. Cloruro de bario.

Figura 26. Diagrama de flujo de método 1.

Figura 27. Diagrama de flujo de método 2.

Figura 28. Diagrama de flujo de método 3.

Figura 29. Diagrama de flujo de método 4.

Figura 30. Sistema armado con los reactivos ya vertidos hace dos horas, para el $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.

Figura 31. Proceso de formación de $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.

Figura 32. Espectro UV-Vis de los experimentos del método 1.

Figura 33. Espectro UV-Vis de los experimentos del método 2.

Figura 34. Imagen SEM de las NPs Cu a 3000 de aumento.

Figura 35. Imagen SEM de las NPs Cu a 600 de aumento.

Figura 36. Difractograma EDX del total del nanofluido.

Figura 37. Difractograma EDX del total del nanofluidos.

Figura 38. Espectro UV-Vis de las muestras 1.3, 2.3 y los blancos EG+PVP, EG+AA.

Figura 39. Imagen de las NPs de Cu sintetizadas.

Figura 40. Difractograma de las nanopartículas de Cu sintetizadas.

Figura 41. Difractograma del precursor $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.

Figura 42. Difractograma de CuO reactivo para la síntesis de $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.

Figura 43. Imagen del resultado del software del DLS.

Figura 44. Espectro IR del $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ usado como precursor.

Figura 45. Espectro UV-Vis de las NPs por el método 3.

Figura 46. Espectro UV-Vis de las NPs por el método 4.

Figura 47. Componentes y variables del análisis multivariante.

Figura 48. Banda de absorción experimental y bandas de absorción simulada.

Figura 49. Longitud de absorbancia del plasmón vs las muestras.

Figura 50. FWHM vs las muestras.

Figura 51. C de gaussiana vs las muestras.

Figura 52. Diagrama de cubo para la variable de repuesta FWHM en función de los variables de síntesis.

Figura 53. Diagrama de cubo para la variable de repuesta λ máx en función de los variables de síntesis.

Figura 54. Diagrama de interacción para la variable de repuesta FWHM.

Figura 55. Diagrama de interacción para la variable de repuesta λ máx.

Figura 56. Diagrama de efectos principales para la variable de repuesta FWHM.

Figura 57. Diagrama de efectos principales para la variable de repuesta λ máx.

Figura 58. El espectrofotómetro Geneys UV-VIS S10.

Figura 59. Analizador de fluorescencia de rayos x por energía dispersiva (EDXRF).

Figura 60. Difractómetro de Rayos X para muestras de polvo policristalino Brucker.

Figura 61. Microscopio electrónico de barrido (MEB).

Figura 62. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 3.2.

Figura 63. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 3.3.

Figura 64. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 3.4.

Figura 65. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 4.1.

Figura 66. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 4.2.

Figura 67. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 4.3.

Figura 68. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 4.4.

Tabla de Contenido

1. INTRODUCCIÓN	1
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	2
2.1 El Cobre	2
2.2 Métodos de Síntesis de NPsCu	3
2.3 Síntesis de NPs por el Método Poliol.....	4
2.4 El Proceso del método poliol	4
2.5 Radiación MW.....	5
2.5.1 El horno MW	6
2.5.2 Teoría del MW	6
2.5.3 Procesos de calentamiento por MW	7
2.5.4 Propiedades Dieléctricas.....	10
2.5.5 Comparación del calentamiento convencional y el MW	11
2.6 Equipamiento MW	12
2.6.1 Generador.....	12
2.6.2 Guía de onda	13
2.6.3 Aplicador.....	13
2.7 Efectos de la Radiación MW.....	14
2.7.1 Efectos Térmicos de la radiación MW	14
2.7.2 Efectos no Térmicos de la Radiación MW	16
2.7.3 Influencia de las MW sobre una reacción.....	16
2.8 Técnica Sonoquímica	18
2.9 Diseño Experimental.....	19
2.9.1 Construcción de un diseño factorial completo 2^k.....	20
2.10Caracterización	21
2.10.1 Caracterización de la banda del plasmón de las NPsCu	21
2.10.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	23
2.10.3 Difracción de Rayos X.....	25
2.10.4 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X	27

2.8.6 Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos-X (EDXS)	28
2.10.5 Dispersión de Luz Dinámica.....	28
3. ANTECEDENTES.....	31
4 DISEÑO Y SÍNTESIS DE NPs	40
4.1 Diseño del sistema MW.....	40
Figura 19. MW adaptado para síntesis química.	40
4 PARTE EXPERIMENTAL	41
5.1 Equipos y Materiales.....	41
5.2 Reactivos	42
5.3 Metodología	43
5.3.1 Metodología para la preparación del precursor Cu(Ac) ₂	43
5.3.2 Metodología para la síntesis de NPsCu	43
5.4 Síntesis	43
5.4.1 Preparación del Cu(Ac) ₂	45
5.4.2 Síntesis de las NPsCu.....	46
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	486
6 CONCLUSIONES.....	65
7 RECOMENDACIONES	66
8 BIBLIOGRAFIA	67
9 ANEXO	72
10.1 Espectrofotómetro Geneys UV-VIS S10.....	72
10.3 Difractómetro de Rayos X D8-Focus (Brucker)	74
10.4 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) FEI Quanta 200.....	75
10.5 Reacciones Químicas Adicionales.....	76
9.6 Resultados de las de convoluciones.....	77

1. INTRODUCCIÓN

Las NPs metálicas y semiconductoras han atraído mucha la atención durante las últimas décadas debido a sus propiedades físicas y químicas dependiente del tamaño. Las propiedades atómicas de un material particular pueden diferir considerablemente de los materiales a granel ^[1]. Debido al efecto cuántico, las propiedades de las NPs cambian tanto por el tamaño de partícula y la morfología de la superficie ^[2-6]. Por lo tanto, las NPs pueden ser consideradas como una región de transición de material entre los materiales en estado sólido y los átomos.

Algunos metales constituyen una clase de catalizadores heterogéneos, el área de superficie es un factor crítico en la catálisis, las NPs metálicas tienen una alta relación de superficie-volumen siendo estos temas interesantes para las investigaciones ^[7,8].

Entre los diferentes metales está el Cu^0 y sus aleaciones en dimensiones nanométricas son aplicados con mayor frecuencia en la catálisis por ejemplo, catalizadores de reducción en la electro remediación de aguas contaminadas y catalizadores de desintoxicación de gas ^[9-12]. Controlar el tamaño, la forma y las propiedades superficiales de las NPs es crucial para los procesos de catálisis a base de Cu^0 ^[13-14]. Las NPs Cu también se han considerado ^[13,14] como una alternativa de las NPs Au , Ag^0 y platino en muchas otras áreas, como la conductora térmica y en la microelectrónica. ^[15,16] Por ejemplo, en la microfabricación de conductores tales como electrodos, líneas conductoras, tintas de impresión. La tecnología de impresión-Jet se ha aplicado recientemente como una alternativa prometedora a la litografía tradicional. Hasta el momento, metales nobles tales como el Au^0 y la Ag^0 se han utilizado principalmente en la impresión de elementos altamente conductoras en los dispositivos electrónicos. Teniendo en cuenta el alto coste de estos metales, el Cu^0 como un material barato y conductor es más favorable para estas aplicaciones ^[17].

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

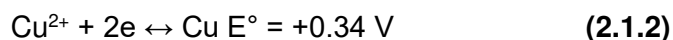
2.1 El Cobre

El Perú es el tercer productor mundial de cobre y el segundo en Latinoamérica, sin embargo casi toda la producción de Cobre se exporta. Este en su estado nativo, se obtiene de minerales en forma de sulfuros como calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS) y minerales oxidados cuprita (Cu_2O), malaquita (CuCO_3), etc ^[18].

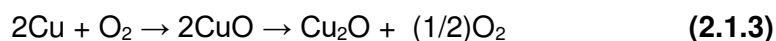


Figura 1. Cobre en estado nativo (rafitaglez98.blogspot.com)

El cobre es un metal de la primera fila menos reactivo, junto a la Ag^0 y el Au^0 forman la familia BII de la tabla periódica. El estado de oxidación cero del cobre presenta la siguiente configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, sus estados de oxidación más comunes son Cu^{1+} , Cu^{2+} y cero. Este no es atacado por ácidos no oxidantes en ausencia de aire, pero reacciona con sulfúrico concentrado caliente RX(1) y con HNO_3 de cualquier concentración ^[19].



En presencia de aire el Cu reacciona con muchos ácidos diluidos (2.1.2) también se disuelve en NH_3 acuoso para dar $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Cuando se calienta energéticamente, el Cu se combina con O_2 (2.1.3).



El cobre es el único metal de la tercera fila de la tabla periódica que exhibe un estado de oxidación +1 estable. En disolución acuosa, el Cu(I) es inestable por un margen relativamente pequeño con respecto al Cu(II) y al metal.



El cobre pertenece a los metales de transición, los cuales presentan características particulares ya que forman una gran variedad de complejos de coordinación, que contienen un átomo o ion metálico como parte central de su estructura. Enlazados al metal se encuentran moléculas o iones llamados ligandos, que poseen un par solitario de electrones. El número de ligandos unidos al metal definen el número de coordinación.

Las interacciones que existen entre el átomo de un metal y los ligandos se pueden ver como reacciones ácido-base de Lewis. Los ligandos tienen la función de bases de Lewis. Por otra parte, el átomo de un metal de transición (en su estado neutro o con carga positiva) actúa como ácido de Lewis al aceptar pares de electrones provenientes de las bases. De esta manera, los enlaces metal-ligante casi siempre son enlaces covalentes coordinados ^[19].

Los metales de transición tienen preferencias geométricas, las cuales pueden ser aprovechadas para crear una gran variedad de arreglos. Su tendencia a unirse con los ligantes depende de varios factores, tamaño de carga, la estructura electrónica, la fuerza del enlace, la estabilidad cinética y la complementariedad de los caracteres acido-base duro y blando.

El Cu^{+2} se ubica dentro los ácidos denominados intermedios y una base complementaria son las aminas. Para el caso del Cu^{+1} se localiza dentro de los ácidos blandos.

2.2 Métodos de Síntesis de NPsCu

Las NPsCu se han sintetizado a través de diversos métodos, comúnmente estos se clasifican en procesos físicos y químicos ^[20, 21]. Los métodos físicos, tales como la irradiación de protones ^[22], ablación láser ^[23], deposición de vapor a vacío ^[24], y métodos por radiación ^[25] son capaces de producir una amplia gama de NPs metálicas con poco esfuerzo para modificar el proceso para cada tipo de material; sin embargo, la calidad de las partículas producidas no son tan alta como sintetizadas químicamente. Los métodos físicos por lo general producen NPs a gran escala, pero poseen poco control sobre el tamaño de partícula, la distribución del tamaño y la forma de esta.

Los métodos de síntesis química, pueden controlar el crecimiento y el arreglo de las NPs metálicas mediante la optimización de los parámetros de reacción, tales como la temperatura, concentración de tensoactivo, concentración agente de reductor, tipo de disolvente y tipo de precursor ^[26]. Por lo tanto, las NPs sintetizadas tendrán un tamaño más estrecho, una menor distribución de tamaño y una morfología controlada. La ruta química parece ser el más apropiado para la síntesis de las NPsCu, aunque estos métodos son más costos. La

microemulsión coloidales técnicas ^[1, 7] la reducción sonoquímica ^[27], y la reducción química ^[28, 29] son ejemplos de métodos químicos.

2.3 Síntesis de NPs por el Método Poliol

Entre los métodos químicos basados en soluciones, el método poliol es uno de los más ampliamente aplicado para la síntesis de NPs. En la que se utiliza como solventes a alcoholes que contiene múltiples grupos hidroxilo, los α -dioles tales como el 1-2-etanodiol (EG), 1,2-propanodiol (propilenglicol), o los éteres de glicoles como dietilenglicol, trietilenglicol. El EG y 1,2-hexadecanodiol se utilizan intensamente en la síntesis de NPs. El EG puede reducir a los iones de los metales nobles para formar NPs metálicas, tales como Au, Pt, Pd, Ru, Co, Ni, Ag. También por esta ruta se realiza la síntesis de NPs de óxidos metálicos como espinela férrica, Cu_2O , ZnO ^[30].

Los precursores pueden estar suspendidos dentro del solvente, pueden ser casi solubles como los nitratos, acetatos o ligeramente solubles como los óxidos, hidróxidos.

2.4 El Proceso del método poliol

La síntesis por el proceso del poliol ocurre mediante la disolución progresiva o total del precursor. La formación de la nueva fase en la solución se debe a un proceso en dos pasos; la nucleación y el crecimiento de partícula. La nucleación se forma por adiciones individuales de los iones de la solución. Luego espontáneamente ocurre el proceso de crecimiento en la que los núcleos formados van creciendo hasta el tamaño crítico. Estos procesos definen las características de la partícula como la morfología, tamaño de la partícula grado de agregación, esto depende de la velocidad relativa de estos dos pasos ^[31].

Estos pasos depende de varios parámetros experimentales dependiendo del sistemas en que trabajamos, estos son la naturaleza y concentración del precursor, el pH de la solución, así como la velocidad de inyección de agente reductor; estos parámetros nos dará un mejor control sobre la nucleación y el crecimiento. Además de otros parámetros tales como la velocidad calentamiento, la temperatura final, el tipo de calentamiento convencional o MW, la duración de la reacción.

Con el método del poliol no solo se tiene un buen control sobre el crecimiento de partícula, sino también puede tener un control sobre el crecimiento por la adición de un surfactante, que se adhiere a la superficie de la NP e impide su crecimiento. Cuando el proceso de nucleación se produce de manera heterogénea, se puede obtener NPs con un rango amplio de distribución de tamaño de partícula. Para la formación de NPs de óxidos metálico por el método del poliol, la relación molar de precursor respecto al contenido de agua juega un rol muy importante, así como la velocidad de hidrólisis.

El método del poliol nos proporciona un proceso en que se puede obtener NPs con un determinado tamaño de partícula, morfología controlada y una baja dispersión de tamaño de partícula. Pero este proceso es lento, no aplicable a gran escala, aunque se puede mejorar la velocidad mediante el calentamiento vía MW e incluso este se podría mejorar más, si este proceso no fuera en batch sino en continuo pudiéndose aplicar a gran escala.

2.5 Radiación MW

La radiación de MW es la irradiación electromagnética en el rango de frecuencia de 0,3 a 300 GHz, que corresponden a longitudes de onda de 1 cm a 1 m. La región MW del espectro electromagnético (Figura 2), por tanto, se encuentra entre las frecuencias infrarrojas y de radio. Las longitudes de onda se encuentra en 1 cm y 25 cm, se utilizan ampliamente para las transmisiones del Radar y las longitudes de ondas restante en el rango de las telecomunicaciones. Todos los hornos MW domésticos y todos los reactores MW para síntesis química disponible comercialmente hoy en día operan a una frecuencia de 2,45 GHz que correspondiente a una longitud de onda de 12,25 cm, con el fin de evitar la interferencia con las telecomunicaciones y las frecuencias de telefonía celular. Hay otra frecuencia asignaciones para aplicaciones de calentamiento por MW (frecuencias ISM, véase la tabla 1.) ^[32].

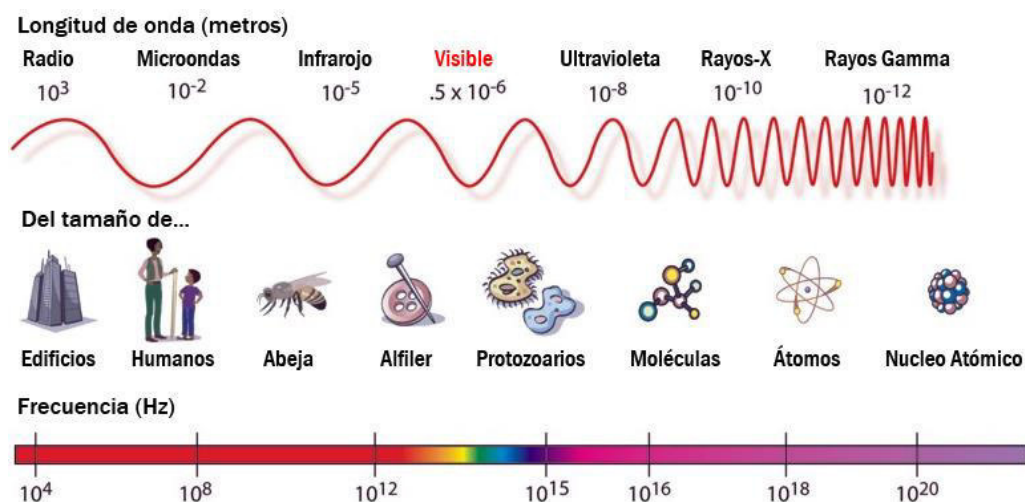


Figura 2. Espectro electromagnético. La región MW se sitúa en un intervalo de 0.3 a 300GHz.

(www.zenodoto.com)

Tabla 1. ISM de frecuencias de MW (para uso industrial, uso científico y médico) (datos de ^[32]).

Frecuencias (MHz)	Número de Onda (cm)
433.92±0.2	69.14
915±13	32.75
2450±50	12.24
2450±50	5.17
24125±125	1.36

2.5.1 El horno MW

Un horno MW trabaja a una frecuencia de 2,45 GHz en la mayoría de los casos y la una unidad de control regula el valor de potencia introducida en la cavidad a través de un sistema automático de encendido/apagado del ciclo del magnetrón. La salida de energía típica en un sistema de MW es de 6-700 Watts: en 5 min de irradiación, se entrega aproximadamente 43 000 cal en la cavidad. Bajo la irradiación de MW surgen dos problemas principales: la uniformidad de la absorción y la reflexión de las ondas. La energía del MW se desplaza desde el magnetrón y sale de la fuente desviada por el circulador, que funciona de forma similar a una rotunda en la cavidad. Las paredes de la cavidad reflejan la radiación, hasta que llega a la muestra y se absorbe. Para aumentar la probabilidad de interacción con la muestra y la onda para maximizar la absorción, la muestra se pone en un disco de vidrio giratorio. Para llevar a cabo las reacciones químicas en la cavidad del horno de MW doméstico este puede ser fácilmente modificado, mediante un agujero en la parte superior a menudo se acoge un condensador de reflujo para trabajar a presión atmosférica.

Puesto que el vidrio prácticamente no absorbe la radiación MW la parte superior del recipiente de vidrio no está en contacto con disolventes. Este se mantiene frío durante la irradiación y actúa como condensador para los vapores ^[33].

2.5.2 Teoría del MW

Los principios físicos en que se basa el calentamiento asistido por MW, no son muy conocidos en la síntesis química asistida por MW. Estas no son ampliamente familiarizadas con los químicos. Posiblemente porque la teoría del campo eléctrico se enseña generalmente en la ingeniería o la física en lugar que a la química. Sin embargo, es esencial para el químico sintético que utiliza el calentamiento asistido por MW, de tener al menos un conocimiento básico de los principios subyacentes de las interacciones de MW-materia y sobre los efectos

de MW. La comprensión básica de las interacciones de MW macroscópicas con la materia fue formulada por Von Hippel a mediados de los años 1950 ^[34].

2.5.3 Procesos de calentamiento por MW

El calentamiento por MW se basa en el calentamiento eficiente de los materiales debido a las propiedades dieléctricas de los materiales ^[35, 36]. El calentamiento dieléctrico depende de la capacidad de un material específico (por ejemplo, un disolvente o reactivo) para absorber energía de MW y convertirlo en calor. La radiación MW son ondas electromagnéticas que consisten en un componente eléctrico y uno campo magnético (Figura 3). Para la mayoría de efectos prácticos relacionados con la síntesis asistida por MW es el componente eléctrico del campo electromagnético el más importante ya que este participa en la debido a esta interacción onda-materia se produce el calentamiento MW.

Aunque en algunos casos las interacciones del campo magnético (por ejemplo, con óxidos de metales de transición) también puede ser de relevancia ^[34].

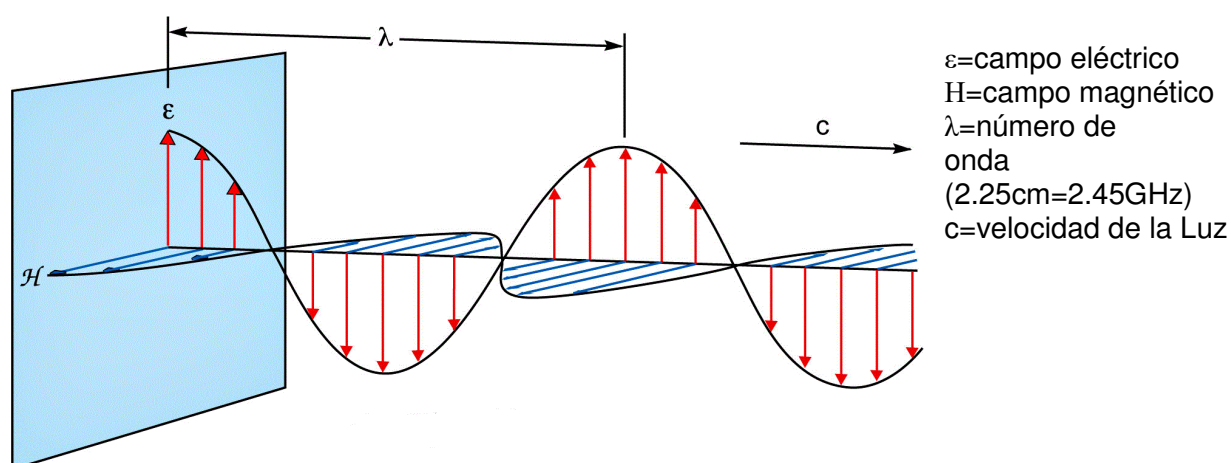


Figura 3. Campo magnético y eléctrico componentes de la radiación MW.

(www.investigacionyciencia.es)

El componente eléctrico de un campo electromagnético provoca el calentamiento por dos principales mecanismos: interacción dipolar y conducción iónica.

2.5.3.1 Por interacción dipolar

Para que una sustancia sea capaz de generar calor cuando se irradia por MW este debe poseer un momento dipolar. Cuando se expone está a la irradiación MW produce la fricción molecular y colisiones dando lugar a un calentamiento dieléctrico. En resumen, la energía del campo eléctrico se convierte en energía cinética o térmica, y en última instancia en calor. Debe hacerse hincapié en que la interacción entre la radiación de MW y el disolvente polar se produce cuando la frecuencia de la radiación aproximadamente coincide con la frecuencia del proceso de relajación rotacional no es un fenómeno cuántico sino de resonancia mecánica. Las transiciones entre rotación cuantificadas en bandas no están involucrados y la transferencia de energía no es una propiedad de una molécula específica, sino el resultado de un fenómeno que implica el colectivo [37, 38]. El calor es generado por las fuerzas de fricción que se producen entre las moléculas polares, la velocidad de rotación de las cuales se ha aumentado por el acoplamiento con la frecuencia de irradiación de MW.

También hay que señalar que los gases no pueden ser calentados bajo irradiación con MW, ya que la distancia entre las moléculas es demasiado grande. Del mismo modo, el hielo es también casi transparente a las MW, ya que los dipolos de agua están limitados en un cristal enrejado y no puede moverse tan libremente como en el estado líquido.

Los dipolos de la muestra se alinean con el campo eléctrico aplicado. A medida que el campo aplicado oscila, el campo dipolar intenta realinearse con el campo eléctrico alterno y en el proceso se pierde energía en forma de calor a través de la fricción molecular y pérdida dieléctrica (Figura 4). La cantidad de calor generado por este proceso está directamente relacionada con la capacidad de la matriz para alinearse con la frecuencia del campo aplicado. Si el dipolo no tiene suficiente tiempo para realinear (irradiación de alta frecuencia) o reorienta demasiado rápido (irradiación de baja frecuencia) con el campo aplicado no se produce el calentamiento.

Frecuencia asignada de 2,45 GHz utilizado en todos los MW comerciales se encuentra entre estos dos extremos y da el momento dipolar molecular para alinear en el campo, pero no a seguir el campo alterno con precisión. Por lo tanto, las reorientaciones del dipolo se alinean con el campo eléctrico son lentas, el campo ya está cambiando y genera una diferencia de fase entre la orientación del campo y la del dipolo. Esta diferencia de fase hace que la energía que se pierde desde el dipolo genere el calor.

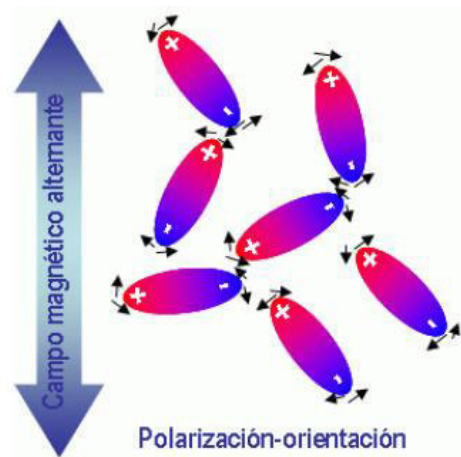


Figura 4. Mecanismo de la interacción dipolar. (Raquel Carballido R. 2007)

2.5.3.2 La conducción iónica

La segunda forma de generar calor es por el mecanismo de conducción iónica (Figura 5) [37, 38]. Durante la conducción iónica, las partículas cargadas oscilan hacia atrás y adelante bajo la influencia de la radiación MW, chocan con moléculas o átomos vecinos. Estas colisiones causan agitación o movimiento, generando calor. Por lo tanto, si se tiene dos muestras que contienen cantidades iguales de agua destilada y agua de caño, respectivamente, se calentarán mediante radiación MW a una potencia de irradiación fija, un calentamiento más rápido se producirá para la muestra de agua del grifo debido a su contenido iónico. El calentamiento por conductividad iónica es un efecto mucho más fuerte que el mecanismo por interacción dipolar respecto a la capacidad de generación de calor.

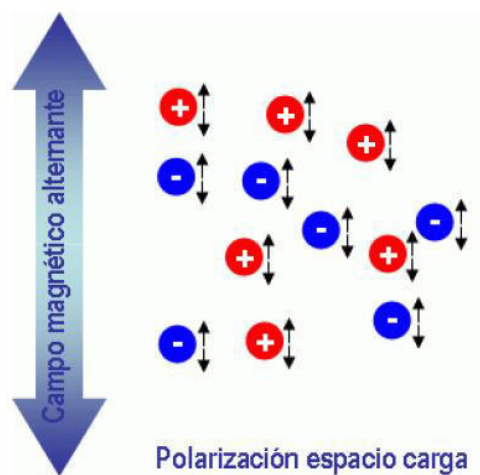


Figura 5. Mecanismo de la conducción iónica. (Raquel Carballido R. 2007)

2.5.4 Propiedades Dieléctricas

Las características del calentamiento de un material particular (por ejemplo, un disolvente) bajo condiciones de irradiación MW son dependientes de las propiedades dieléctricas de la sustancia. La capacidad de una sustancia específica para convertir la energía electromagnética en calor a una frecuencia dada y temperatura se determina por la llamada tangente de pérdida. La tangente de pérdida se expresa como el cociente $\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$, donde ε'' es la pérdida dieléctrica, indicativo de la eficiencia con la que la radiación electromagnética es absorbida y convierte en calor, ε' permite estimar lo fácil o difícil que resulta polarizar una sustancia. Se requiere un medio de reacción con un alta $\tan\delta$ para la absorción eficiente y, en consecuencia una alta constante dieléctrica, el agua (ε' a 25°C = 80,4) no necesariamente tiene también un alto valor de $\tan\delta$. De hecho, el etanol tiene una constante dieléctrica significativamente más baja (ε' a 5°C=24,3), pero el calentamiento es mucho más rápido que el agua en un campo de MW debido a su mayor tangente de pérdida ($\tan\delta$: etanol = 0,941, agua = 0,123). Las tangentes de pérdida de algunos disolventes orgánicos comunes se resumen en la Tabla 2 ^[39]. En general, los disolventes se pueden clasificar como de alto ($\tan\delta > 0,5$), medio ($\tan\delta$ 0,1 a 0,5), o baja cuando la ($\tan\delta < 0,1$).

Otros disolventes comunes sin un momento dipolar permanente, como el tetracloruro de carbono, benceno, y dioxano, son más o menos transparente a las MW. Hay que enfatizar en que un valor $\tan\delta$ baja no impide un disolvente de este tipo en particular, no se utilice la radiación MW. Desde cualquiera de los sustratos o algunos de los reactivos catalizadores que serán probablemente polares, las propiedades dieléctricas globales del medio de reacción en la mayoría de casos permiten calentamiento suficiente por MW. Aditivos polares, tales como alcoholes o líquidos iónicos se pueden añadir a las mezclas de bajas absorción de la radiación MW con el fin de aumentar el nivel de absorbancia del medio.

Tabla 2. Tangente de pérdida ($\tan\delta$) de varios solventes a 20°C y 2.45Hz. (B. L. Hayes 2002)

Solvente	Tan δ	Solvente	Tan δ
EG	1.35	N,N-dimetilformamida	0.161
Etanol	0.941	1,2-dicloroetano	0.127
Dimetil sulfoxido	0.825	agua	0.123
2-propanol	0.799	clorobenceno	0.101
Ácido fórmico	0.722	cloroformo	0.091
Metanol	0.659	Acetonitrilo	0.062
Nitrobenzono	0.589	Etilacetato	0.059
1-butanol	0.571	Acetona	0.054
2-butanol	0.447	Tetrahidrofurano	0.047
1,2-diclorobenceno	0.28	Dicloroetano	0.042
1-metil-2-pirrolidona	0.275	Tolueno	0.04
Ácido acético	0.174	Hexano	0.02

2.5.5 Comparación del calentamiento convencional y el MW

El calentamiento por MW difiere del calentamiento convencional en varios aspectos. En primer lugar, la energía es solamente transferida directamente a los componentes de la reacción que son susceptibles a la polarización de MW.

Esto puede mejorar la eficiencia energética, reduciendo la necesidad de calentar los vasos o el aparato de calentamiento en sí; puede incluso ser dirigido en partes específicas del sistema reactivo tal como partículas metálicas^[40] o soportes^[41] sólidos susceptibles. En algunos casos, esto reduce o elimina la necesidad de disolventes, con beneficios económicos y medioambientales. Una segunda consecuencia de este calentamiento directo es que es posible elevar la temperatura de una muestra mucho más rápido que con el método convencional, con frecuencia conduce a una cinética muy diferente^[42]. Por último, el calentamiento MW puede ser aplicado a una muestra de una fuente remota a través de una guía de ondas que permite un procesamiento en entornos peligrosos.

Las diferencias entre la química observada con MW y calentamiento convencional a menudo puede ser atribuido a la velocidad de transferencia diferente o distribución espacial de calor (Figura 6). Las temperaturas apropiadas son conocidas en diversas partes del sistema. Tales casos pueden ser llamados MW efectos específicos. Sin embargo, también hay casos en que

se propone que un efecto adicional, a través de una posible acción del campo eléctrico; ^[43] estos efectos son comúnmente llamados efectos no térmicos de MW o atérmicos.

Aunque su existencia es controvertida en fases fluidas hay una fuerte evidencia en de tales efectos en fases sólidas ^[44].



Figura 6. Diferencia entre de la transferencia de calor entre el calentamiento convencional y MW.

(José R. Ramírez D. 2013)

2.6 Equipamiento MW

Los reactores MW diseñados para síntesis química son similares a cualquier otro sistema MW por tanto también a los hornos MW adaptados para síntesis química. Básicamente consiste en una fuente de MW (generador), un espacio físico donde la muestra absorbe la radiación microonda (cavidad o aplicador), y finalmente un medio de conducción de la onda electromagnética desde el generador hasta la cavidad llamado guía de onda. Los MW para síntesis química utilizan un sistema preciso para monitorizar la temperatura y presión.

2.6.1 Generador

El generador es el componente que se encarga de suministrar la energía electromagnética. Existen numerosos tipos de generadores, divididos en dos categorías: dispositivos de estado sólido y dispositivos basados en tubos de vacío.

Entre los dispositivos basados en tubo de vacío destacan el magnetrón y el klistrón, siendo el primero el más utilizado. Los magnetrones son producidos en serie de forma que sean más baratos y fácilmente disponibles en el mercado. Por lo tanto es una práctica común utilizar los mismos tipos de magnetrones para laboratorio y para el procesamiento industrial con MW.

En general, un magnetrón es un dispositivo a vacío que consta de un ánodo y un cátodo, y el ánodo se mantiene a un potencial mayor que el cátodo, alrededor de 4kV, en presencia de un fuerte campo magnético axial. Cuando el cátodo es calentado emite electrones que se ven atraídos por el ánodo. Los electrones que en condiciones normales saldrían en línea recta en

dirección al ánodo, se ven frenados por el campo magnético externo y se ven obligados a moverse en espirales antes de llegar al ánodo. Al viajar en forma espiral los electrones generan oscilaciones MW que resuenan en las cavidades del ánodo a frecuencias específicas. Finalmente, la energía MW generada en estas cavidades es dirigida por la guía de onda hacia la zona de aplicación. (Figura 7).

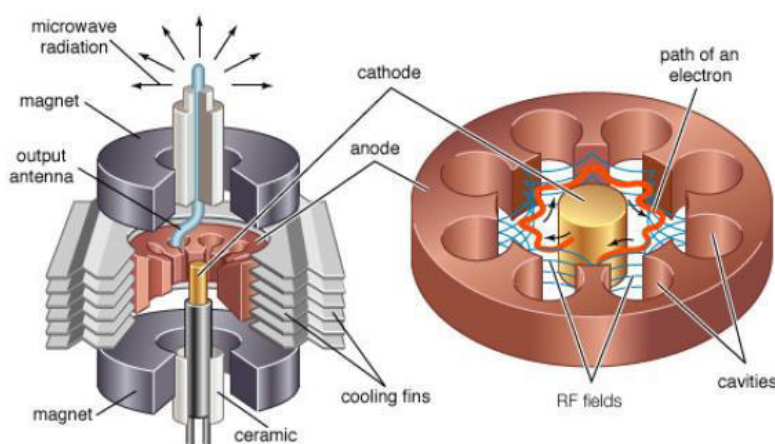


Figura 7. Esquema de un magnetrón. (repositorio.bib.upct.es)

2.6.2 Guía de onda

La guía de onda es el canal responsable de transportar las MW desde el generador hasta la cavidad. Este canal guía-ondas debe tener unas dimensiones muy precisas que están directamente ligadas a la frecuencia que transporta.

2.6.3 Aplicador

Es un sistema diseñado para asegurar la transferencia de energía desde el magnetrón hasta la muestra. Existen dos tipos de aplicadores: multimodos y monomodo.

La primera opción que se plantea son los hornos domésticos. Son muchísimo más baratos que los equipos diseñados para síntesis química. Sin embargo tienen muchos inconvenientes.

En los MW domésticos adaptados para síntesis, la cavidad es mucho mayor que la longitud de onda por lo que la radiación rebota en las paredes, lo que lleva a que algunas zonas reciban más radiación que otras (puntos calientes). Así como los MW domésticos estos tiene una cavidad de multimodo

Entre los equipos diseñados para síntesis química existen dos tipos, los sistemas multimodo y los sistemas monomodo.

En los primeros la cavidad es muy grande comparada con el tamaño de la muestra. Serían una versión mejorada de los hornos domésticos, donde además de tener sistemas de

seguridad, se han adaptado sistemas de medida de temperatura (sensores de infrarrojo, de fibra óptica o de presión de gas) y de presión así como sistemas de control mediante su conexión a un ordenador con un software específico.

Los problemas de heterogeneidad del campo se solucionan mediante el empleo de dos magnetrones y una pirámide difusora que distribuye la radiación.

Los sistemas monomodo tienen una cavidad pequeña y una guía de onda que selecciona una única onda, un único modo de la radiación. Por ello se aprovecha mejor la radiación y pueden trabajar a menor potencia manteniendo una mayor densidad de campo. Un horno MW multimodo puede trabajar hasta 1000 W de potencia mientras que la potencia máxima en un reactor monomodo suele ser de 300-400 W.

Por otra parte en un equipo MW monomodo es posible controlar la potencia de irradiación, de manera que se puede tener un mejor control de la reacción. De esta manera se reducen las reacciones espontáneas y los “puntos calientes”.

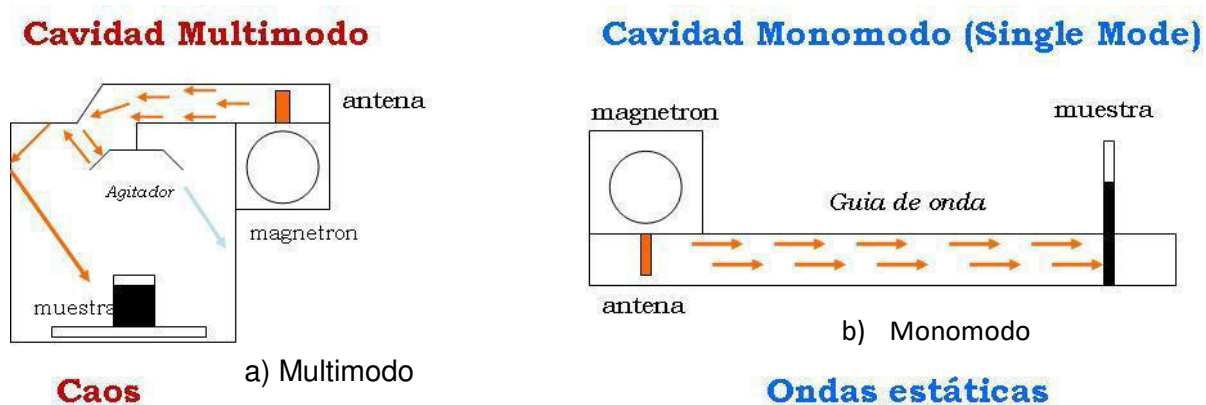


Figura 8. Horno MW con dos sistemas de cavidad y de guías de ondas: a) sistema multimodo y b) sistema monomodo. (repositorio.bib.upct.es)

2.7 Efectos de la Radiación MW

2.7.1 Efectos Térmicos de la radiación MW

Los efectos térmicos observados bajo la irradiación MW son consecuencia de una transferencia de calor inversa, la heterogeneidad del campo MW en las muestras y una absorción selectiva de la radiación por parte de las moléculas polares. Pueden usarse para hacer los procesos más eficientes o para modificar la selectividad de las reacciones.

2.7.1.1 Sobre calentamiento

Podemos explotar en la práctica el sobre calentamiento de compuestos polares. Este efecto fue planteado por Mingos en líquidos polares bajo irradiación MW (Figura 9) [45]. El sobre calentamiento se sitúa entre 13 y 26 °C sobre la temperatura de ebullición, y se debe principalmente al incremento de absorción de la radiación conforme aumenta la temperatura. También la transferencia de calor inversa contribuye a este calentamiento. Este efecto puede explicar el incremento en la velocidad de las reacciones orgánicas y organometálicas, es difícil reproducir mediante calefacción clásica y se puede usar para mejorar la eficiencia y los rendimientos de algunos procesos.

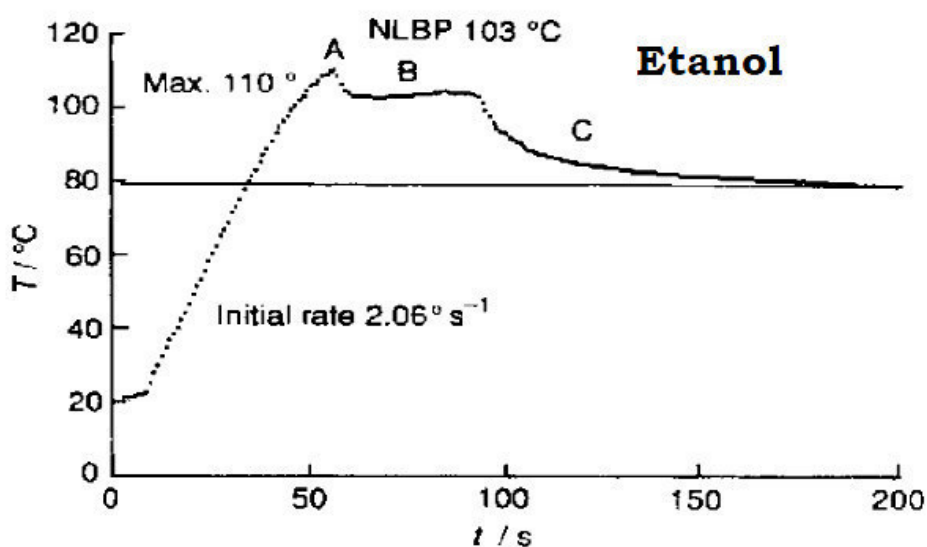


Figura 9. Sobrecalentamiento observado para el etanol. (Michael C. Cann 2010)

2.7.1.2 Puntos Caliente

Varios autores han postulado la existencia de puntos caliente en muestras irradiadas con MW. Este efecto térmico procede de la heterogeneidad del campo magnético aplicado, y tiene como resultado que la temperatura en determinadas zonas sea mucho mayor que la temperatura macroscópica de la muestra. Así, las condiciones de reacción globales (macroscópicas) no son representativas de las condiciones de reacción (microscópicas) [46].

2.7.1.3 Calentamiento selectivo

Las propiedades dieléctricas de las MW pueden proporcionar un calentamiento selectivo de unos componentes de la reacción en presencia de otros. Cuando la velocidad de reacción es lo suficientemente rápida para la transferencia de calor por mecanismos convencionales, pueden observarse diferencias apreciables entre el calentamiento clásico y el calentamiento

bajo MW. El calentamiento MW puede usarse para calentar selectivamente disolventes, mediante algún reactivo o catalizadores.

2.7.2 Efectos no Térmicos de la Radiación MW

Como hemos visto anteriormente, la radiación MW es capaz de mejorar el rendimiento e incluso modificar la selectividad de algunas reacciones. Hay autores que postulan la existencia de efectos no térmicos, denominados efectos MW ^[47], debido a la capacidad altamente polarizante del campo que, junto con su influencia en procesos de movilidad y difusión de las moléculas, hace que aumente la probabilidad de choques electromagnéticos y el material, de forma similar a lo que ocurre con los efectos térmicos. Como consecuencia, ambos efectos aparecerán de forma simultánea y no es fácil separarlos.

Mientras que los efectos térmicos están ampliamente aceptados y probados, los efectos no térmicos son objetos de gran controversia entre la comunidad científica. Existen trabajos que defienden su existencia de un buen sistema de agitación y presión en la medida de la temperatura a la hora de razonar los efectos de la radiación MW ^[48].

2.7.3 Influencia de las MW sobre una reacción

En una típica reacción en la que se combinan dos reactivos A y B (Figura 10) con un nivel de energía (ER). Éstos deben colisionar en la correcta orientación geométrica para ser activados hasta un nivel de energía que se denomina estado de transición (ET). La diferencia entre la ER y la ET es la energía de activación E_a , es decir, la energía que el sistema debe absorber de su entorno para reaccionar. Una vez se ha absorbido suficiente energía, los reactivos pasan rápidamente a productos y en el caso de una reacción exotérmica a un estado de menor energía (EP), siendo el producto de la reacción A-B. No hay evidencias concluyentes de que la radiación microonda afecte a la energía de activación, pero si está aceptado que la energía necesaria para vencer esa barrera y completar la reacción, es suministrada más rápidamente que con el método de calentamiento convencional.

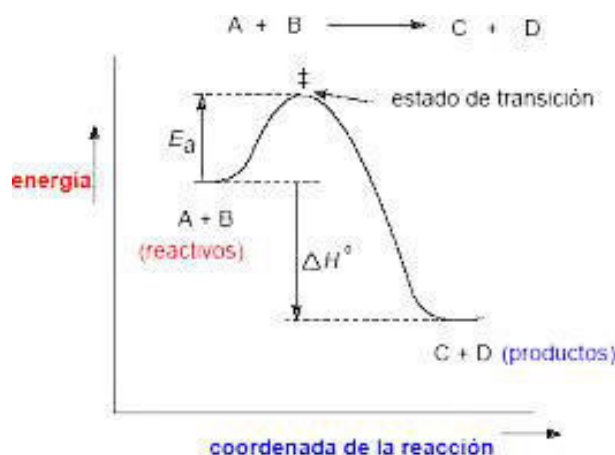


Figura 10. Coordenadas de reacción de una reacción exotérmica. (ocwus.us.es)

Las principales reacciones químicas que son favorecidas son las reacciones, que ocurren bajo control cinético que las que ocurren bajo control termodinámico. Muchas reacciones químicas se realizan en condiciones suaves y por tanto bajo control cinético. En este caso un intermedio tomaría el camino más fácil, el de menor energía de activación, hacia productos. La alternativa son las reacciones que ocurren a través de control termodinámico, las cuales tienen energías de activación mucho más elevadas y requieren condiciones más drásticas para completarse (Figura 11). En las reacciones conducidas en presencia de energía microonda, a las moléculas se les suministra gran cantidad de energía instantáneamente, lo que les permite alcanzar los niveles de energía de activación más elevados y dirigirse a los productos termodinámicos.

Energías de activación pequeñas se corresponden con constantes de velocidad que no aumentan rápidamente con la temperatura, mientras que las reacciones con energías de activación mayores necesitan temperaturas elevadas. Con lo que al elevar la energía molecular debido a la transferencia de la energía microonda, reacciones que requerían horas o incluso días se puedan completar en minutos.

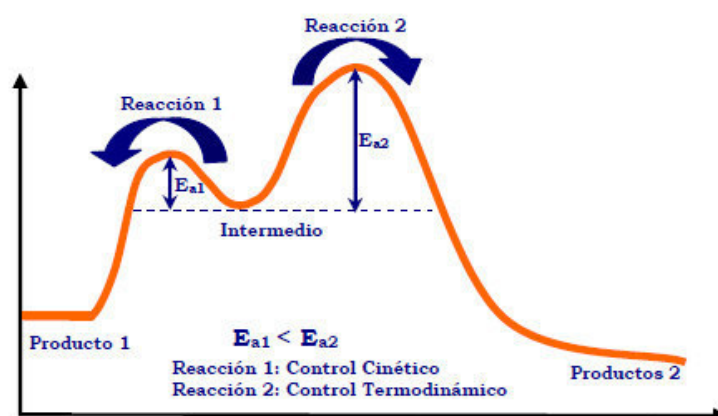


Figura 11. Coordenada de una reacción consecutiva. (depa.fquim.unam.mx)

2.8 Técnica Sonoquímica

Como calefacción inducida por los MW, la sonicación de un líquido también se traduce en calentamiento rápido, aunque el mecanismo fundamentalmente es diferente. El tratamiento con ultrasonidos de un líquido resulta en la cavitación (el implosivo colapso de las burbujas) que crea "puntos calientes" con temperaturas efectivas de 5000 °K, presiones de 2000 atm y tiempos de vida del orden de unos pocos nanosegundos o menos de 227 o 229 ns. Como tales, las reacciones químicas tienen lugar en el interior en gran medida.

Eventos de cavitación impulsados por ultrasonido se refieren al crecimiento y el colapso violento a veces seguida de fragmentación de microburbujas en un medio líquido y las consecuencias de estas perturbaciones físicas. Crea núcleos de gases, nano y microburbujas que son casi siempre presente en los líquidos o en las paredes de sus contenedores se pueden hacer crecer en un campo de ultrasonidos. Durante el ciclo de una onda de sonido, el gas de estos núcleos crece, creando momentáneamente un vacío, que resultados en los gases disueltos y otros solutos volátiles presentes en el medio líquido, difusión en las burbujas (cavidades) [18].

En el tamaño crítico en su crecimiento, la frecuencia de oscilación de la burbuja coincide con la frecuencia aplicada de las ondas de sonido. Cuando esta condición surge, acoplamiento de fase entre la oscilación de la burbuja y la onda de sonido hace que la burbuja se colapse rápidamente dentro de un ciclo de media de compresión. Esto resulta cerca del calentamiento adiabático del gas y de vapor dentro de la burbuja, produciendo un " lugar caliente local " de alta temperatura y presión [19].

Sobre la base de un modelo hidrodinámico simple para burbuja el colapso y asumiendo compresión adiabática tiene lugar, la temperatura teórica máxima dentro de la burbuja ($T_{\text{máx}}$) se puede calcular utilizando la ecuación 2.8.1.1.

$$T_{\text{max}} = T_0 \left\{ \frac{P_m(\gamma-1)}{P_v} \right\} \quad (2.8.1.1)$$

Donde, T_0 es la temperatura del ambiente, γ es el coeficiente politrópico del gas o vapor, P es la presión en la burbuja y P_m es la presión en el líquido en el colapso de la burbuja.

El primer ejemplo de la nanocristales de Cu sintetizados mediante un enfoque sonoquímico se remonta a 1998, cuando Gedanken alcanzo una conversión sonoquímica de carboxilato de cobre en hidracina a NPs Cu en medio acuoso [20]. Dos años más tarde, el mismo grupo propuso un método modificado en el uso un tensoactivo híbrido (cetiltrimetilamonio-p-toluenosulfonato) hizo posible la preparación sonoquímica de nanoestructuras de Cu alargadas estabilizadas por una monocapa de tensoactivo [21]. Más recientemente, NPs y nanovarillas de Cu fueron preparados sonoquímicamente por la reacción de sustitución de cobre 2-etilhexoato de sodio en una solución parafina [22]. Enfoques más complejos en la

sonoquímica también se han propuesto, para la preparación de NPs Cu, basado en una combinación de sonoquímica y pirolisis por pulverización ^[23], el uso de un plasma eléctrico en ultrasonidos ^[24].

2.9 Diseño Experimental

Se entiende por diseño experimental la planeación de una serie de experimentos donde se varían los valores de las variables de entrada de un proceso o sistema y se miden los valores de la variable respuesta o variable de salida, generalmente con el fin de optimizarla en algún sentido. También se llama diseño experimental al resultado de dicha planeación.

El diseño experimental es utilizado ampliamente para la mejora en el rendimiento de los procesos, así como para el desarrollo de nuevos productos, obteniendo de esta manera un ahorro en tiempos y costos de operación. Aporta además un conocimiento profundo de los procesos, generando herramientas eficaces en el manejo de los mismos. En el presente trabajo esto se utilizara para determinar las mejores condiciones de síntesis de NPsCu por este método.

Para comprender los términos utilizados dentro del diseño experimental se deben definir algunos conceptos como los siguientes:

Tratamiento. Es el conjunto de circunstancias que se crean específicamente para el experimento en respuesta a las hipótesis de investigación.

Unidad Experimental. Es la unidad física o el sujeto expuesto al tratamiento, independientemente de otras unidades. La unidad experimental constituye una réplica simple del tratamiento.

Factores y niveles. Un factor es una variable independiente, que puede variar a voluntad del experimentador. El término niveles, hace referencia a las distintas clases, dosis o cantidades de un factor. Un nivel puede ser entonces, una clase, estado o cantidad particular de un factor. Por ejemplo, si se comparan varias razas de cerdos, el factor es la raza y las diferentes razas corresponden a los niveles del factor raza. Si se estudia el efecto de una dieta, sobre la ganancia de peso en pollos, el factor es la dieta y las diferentes dosis o cantidades suministradas, son los niveles.

2.9.1 Construcción de un diseño factorial completo 2^k

Estos diseños se caracterizan por plantear experimentos en todas las combinaciones de valores de los factores, y como cada factor toma 2 valores distintos, si el número de factores es k , el número total de experimentos a realizar será 2^k . Por ejemplo, un diseño factorial 2^3 (con 3 factores) requiere la realización de 8 pruebas experimentales, que denominamos “experimentos” o, en Latinoamérica, “corridas”.

Los dos niveles de los factores se representan con los signos $-$ y $+$, o con los valores -1 y $+1$ (o simplemente 1). Para los factores cuantitativos el signo $-$ representa al factor en su nivel bajo y el signo $+$, en su nivel alto. Para los factores cualitativos, la asignación de los signos $-$ y $+$ a cada nivel se realiza de forma arbitraria. La tabla con los niveles a experimentar en cada condición experimental para cada uno de los factores se denomina matriz del diseño.

Por ejemplo, la Figura 12 representa la matriz del diseño para un diseño factorial 2^3 . El orden en que aquí se presentan los experimentos es el orden habitual de presentación y se denomina orden estándar. Este orden es muy fácil de recordar y de escribir, ya que en el primer factor los signos aparecen alternados una vez cada uno empezando por el signo $-$. En el segundo factor los signos aparecen alternados de 2 en 2, para el tercer factor de 4 en 4, para el cuarto de 8 en 8, y así sucesivamente.

Exp.	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Figura 12. Matriz de diseño experimental de 2^3 . (www.monografias.com)

2.10 Caracterización

2.10.1 Caracterización de la banda del plasmón de las NPsCu

Las propiedades ópticas de las partículas metálicas cambian cuando su tamaño es menor que la longitud de onda de la luz. Estas propiedades las determina el movimiento de los electrones libres en la partícula, los cuales están confinados por el límite de la partícula. Las NPs metálicas especialmente las de Au, Ag y Cu tienen una intensa absorción de energía en la región ultravioleta-visible.

Cuando una partícula es iluminada con un haz de luz, además de absorber energía, la partícula también dispersa parte de la luz incidente. La dispersión y absorción de energía de partícula depende del material que constituye la partícula, su forma y tamaño, y el medio en donde este suspendida.

Supongamos que se coloca una partícula suspendida o un conjunto de partículas en un medio no absorbente y es iluminado por un haz de luz, en este caso ocurren fenómenos como la absorción, la dispersión y al extinción del haz de luz

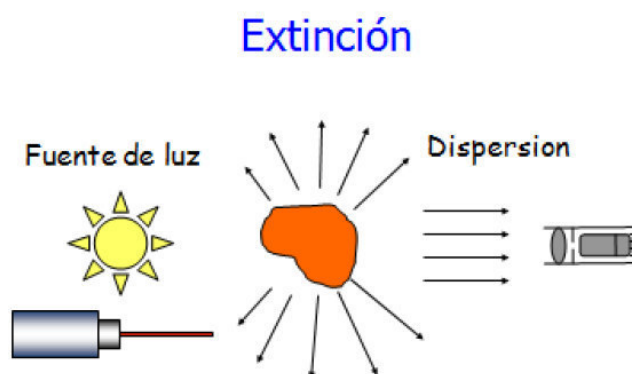


Figura 13. Fenómeno de dispersión de la Luz. (A.J.Garratt-Reed y D.C.Bell 2003)

La solución formal al problema de absorción y dispersión de la luz por NPs metálicas esférica, se basan en la teoría desarrollada por Gustav Mie en 1908 al resolver las ecuaciones de Maxwell para comprender la variedad de colores en la absorción y dispersión exhibida por los coloides de Au⁰ suspendidos en agua, esto se conoce como teoría de Mie.

La relación entre la suma de la velocidad neta de energía electromagnética absorbida y dispersada por las partículas W_{ext} y la irradiación incidente I_i es una cantidad que tiene dimensiones de área y se designa como la sección transversal de extinción C_{ext} .

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} \quad (2.10.1.1)$$

La sección transversal de extinción es la variable fundamental que determina la posición y la forma del espectro de absorción de una colección de NPs.

El término plasmón se ha utilizado para designar diversos fenómenos de adsorción de energía por los electrones libres de un material conductor. Dentro de los fenómenos de los plasmones en metales se pueden clasificar en tres tipos: plasmón en bulto, plasmón de superficie y plasmón de NP.

Este último término que define la excitación colectiva de los electrones de conducción en una NP metálica y es diferente a los plasmones en bulto y de superficie. Cuando una NP metálica es irradiada por un haz de luz, el campo electromagnético oscilante origina una excitación colectiva de los electrones de conducción, produciendo un desplazamiento de las cargas negativas de los electrones contra las cargas positivas de los núcleos inmóviles. Debido al tamaño de las NPs este desplazamiento de cargas produce la polarización de la partícula lo que a su vez origina una fuerza restauradora para las cargas.

Los electrones libres en las NPs irradiada actúan como un oscilador, y por ello el comportamiento de la resonancia del plasmón de la NP determina sus propiedades ópticas.

La absorción de radiación UV-visible provoca una excitación de los electrones de orbitales de más baja energía a orbitales de más alta energía en una molécula. La máxima absorción UV-visible ocurre en una longitud de onda característica de la estructura de la molécula. La espectroscopia UV-Vis es una técnica ampliamente utilizada en el área de los nanomateriales, ya que permite saber si el proceso de síntesis ha concluido con la formación de NPs. Por ejemplo, la aparición de un pico de absorción alrededor de los 400nm es un indicativo de la presencia de NPsAg. Los materiales a nivel nanométrico presentan propiedades ópticas que difieren grandemente de sus contrapartes en bulto. Los espectros de absorción óptica de NPs metálicas son dominados por resonancias de plasmón superficial. La posición y la forma del pico de absorción dependen principalmente de factores como el tamaño, la forma y la polidispersidad de las partículas, el medio circundante y las sustancias adsorbidas en sus superficies ^[49].

El máximo de absorción tiende a ubicarse hacia longitudes de onda mayores, a medida que el tamaño de la partícula aumenta. Por ejemplo, la emisión de un pico a 400nm corresponde a NPsAg de menos de 5nm de diámetro, mientras que si el máximo de absorción se desplaza a 420nm, el tamaño de predominante de las partículas es de alrededor de 20nm. Además, la agregación de las NPs provoca una disminución en la intensidad del pico, y la aparición de “hombros” en longitudes de onda mayores. Por otra parte, el número de picos de resonancia disminuye con el incremento de la simetría de la partícula. De acuerdo con la teoría de Mie, solo una banda simple de resonancia de plasmón superficial se presenta en espectros de

absorción de NPs esféricas, mientras que en partículas anisotrópicas se pueden presentar dos o más bandas, dependiendo de la forma de las partículas. Estos fenómenos son reportados para NPs Au, Cu⁰ y mezclas binarias o ternarias conteniendo estos elementos implícitamente [49].

2.10.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Poder de Resolución

Un microscopio es un instrumento diseñado para hacer visibles objetos que el ojo no es capaz de distinguir. Cuando los rayos de luz emitidos por un punto pasan a través de una lente de apertura semi-angular α , se forma una imagen no mayor que un punto pero cuya intensidad se manifiesta en forma del llamado disco de Airy (Figura 14).

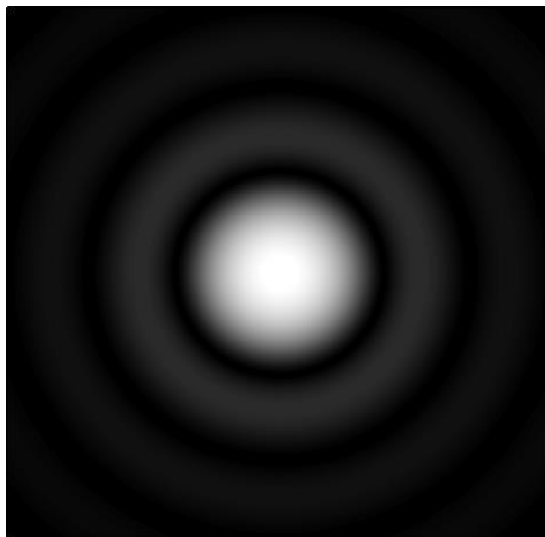


Figura 14. Imagen del disco de Airy. (www.canonistas.com)

La distancia (D) entre los dos mínimos de dicho anillo situados a ambos lados del pico de máxima intensidad viene dada por la expresión:

$$D = 0,61\lambda/n\text{sen}\alpha \quad (2.10.2.2)$$

Donde λ es la longitud de onda de la luz, n el índice de refracción del material donde se encuentra el objeto y α la semiapertura numérica. Cuando dos puntos emisores se encuentran muy próximos las intensidades de ambos en la imagen final se solapan. Así, la resolución de un sistema óptico se define como la distancia entre los máximos cuando la intensidad máxima de un punto coincide con el primer mínimo del otro punto. Como se puede deducir de la expresión (3) la resolución no depende de ninguna propiedad de la lente a excepción de α .

En microscopía óptica, utilizando objetivo de inmersión, el valor de $n\text{sen}\alpha$ es aproximadamente de 1'4 y si se considera una λ de 50nm el límite de resolución sería de 217' 86 nm. Mediante

la utilización de un haz de electrones acelerados es posible conseguir longitudes de onda, del orden de 10^5 veces menores que cuando se utiliza luz visible, aumentando el poder de resolución.

Interacción de los electrones con la muestra

Cuando un haz de electrones de un microscopio incide sobre una muestra se produce una serie de interacciones que, por una parte, son responsables, como veremos más adelante, de las imágenes observadas, y por otra parte, originan distintas radiaciones secundarias que pueden utilizarse para obtener una información complementaria.

Si la muestra es suficientemente delgada, una gran fracción de los electrones incidentes logran atravesarla.

Parte de los electrones incidentes pueden ser dispersados por el propio material.

Parte de los electrones incidentes pueden ser retro-dispersados.

Como resultado de la interacción de los electrones incidentes o del haz de electrones retrodispersados con la muestra, algunos electrones de la superficie de la muestra pueden ser expulsados, lo que se conoce como haz de electrones secundarios.

También como resultado de esa interacción y expulsión, los átomos que forman el material buscan el estado electrónico de equilibrio dando lugar a la emisión de rayos x o a la expulsión de electrones de orbitales externos (electrones Auger).

Mecanismos que tienen lugar en la interacción electrón-sólido

1. Cuando un haz de electrones incide sobre un material, el haz puede interaccionar tanto con el núcleo como con la nube electrónica de los átomos constituyentes de dicho material. En el caso en que la interacción tenga lugar con el núcleo de los átomos, los electrones son retrodispersados por estos núcleos por acción de las fuerzas coulombiana. Estos electrones pierden muy poca energía en la interacción y pueden alcanzar la superficie desde zonas profundas del material.

Evidentemente el número de electrones retrodispersados dependerá del núcleo con el cual han interaccionado lo que nos permite obtener una información del material a nivel de su composición elemental.

2. En este mismo proceso, ocurre que tanto los electrones incidentes como los retrodispersados interactúen con los electrones que forman los átomos pudiendo originar la expulsión de electrones de las capas externas, lo que se conoce como electrones secundarios.

Estos electrones poseen una energía reducida y sólo aquellos que estén próximos a la superficie podrán abandonar el material. Estos electrones salen en todas direcciones permitiéndonos realizar un estudio de la morfología de la superficie del material.

Estas dos informaciones anteriores son las bases de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

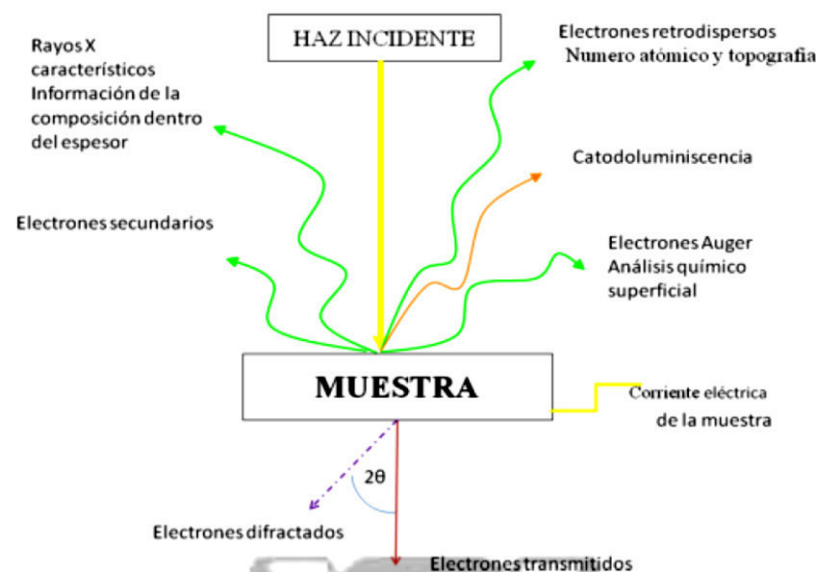


Figura 15. Imagen del fenómeno de retrodispersión de electrones. (www.plusformacion.com)

2.10.3 Difracción de Rayos X

Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. Los R-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los r-x es el angstrom (\AA) que es igual a 10^{-10} m y los rayos x usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango $0.5\text{-}2.5 \text{\AA}$ mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000\AA . De acuerdo con la teoría cuántica, la radiación electromagnética puede considerarse tanto un movimiento ondulatorio como un haz de partículas llamadas fotones.

Interacción de los R-X con la materia. Difracción.

La interacción de los r-X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
- b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados [50,51].

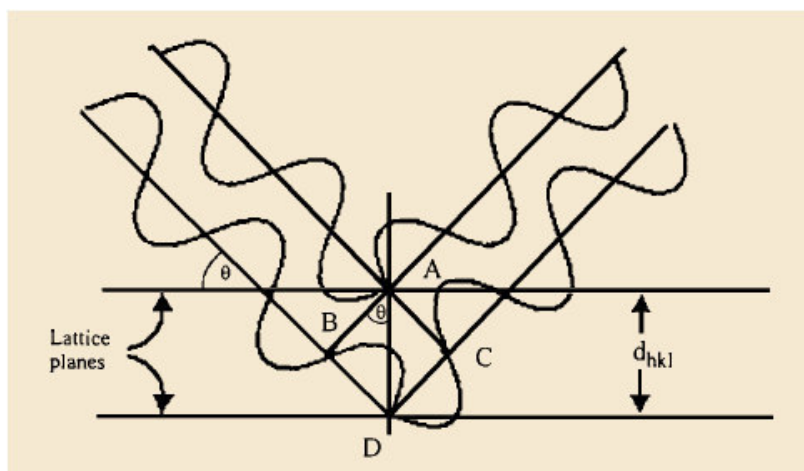


Figura 16. Difracción de los rayos X. (B. D. Cullity y S.R. Stock 2000)

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.10.2.3)$$

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe ser un n° entero consistente con $\sin\theta$ menor o igual que 1.

Aunque físicamente no es un proceso de reflexión los términos planos de reflexión y rayo reflejado se usan con frecuencia para referirse a los planos de difracción o rayos difractados respectivamente.

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que coopera un gran nº de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

2.10.4 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X

Como se mencionó anteriormente la interacción de los Rx ocurre de dos maneras, una de estas maneras se produce por choques inelásticos de los fotones de rayos x que da lugar a la fluorescencia de rayos x. Al bombardeamos estos átomos con un haz de electrones o con fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía se invierte en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra bombardeada. El proceso de producción de este espectro característico puede esquematizarse del modo siguiente:

Excitación: el choque de un electrón o fotón X incidente con un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado de excitado.

Emisión: este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X [52].

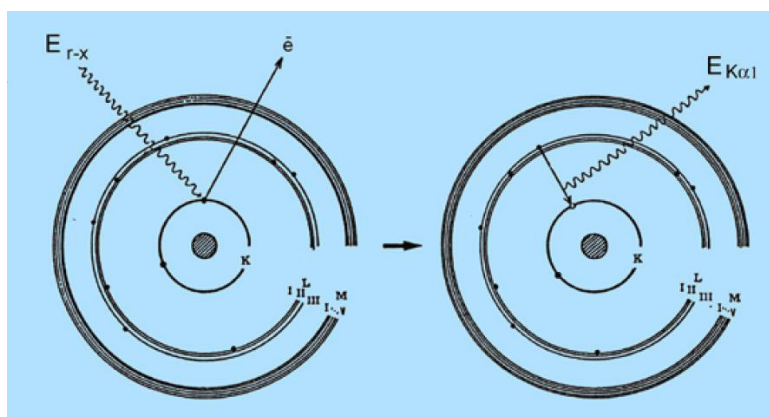


Figura 17. Esquema de la fluorescencia de los átomos. (A.J.Garratt-Reed y D.C.Bell 2003)

A la excitación producida por bombardeo de electrones se le denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se le llama radiación X primaria. Los tubos de rayos X son fuentes de la radiación X primaria; la radiación X primaria se produce también en la microscopía

electrónica, al ser irradiada una muestra por un haz de electrones, donde se utiliza para el análisis químico de la muestra (EDAX).

Al proceso de excitación con otra radiación X se le denomina excitación secundaria, y la radiación X producida por excitación de otra radiación X se denomina radiación X secundaria o radiación de fluorescencia. Es la radiación X secundaria característica la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X.

Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

2.8.6 Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos-X (EDXS)

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental para el tema que nos ocupa, y es que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. Pues porque la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del nº de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así que midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra podemos averiguar ^[53]:

- a) por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).
- b) por el nº de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo).

2.10.5 Dispersión de Luz Dinámica

El tamaño de partícula se puede determinar mediante la medición de los cambios aleatorios en la intensidad de la luz dispersada por una suspensión o solución. Esta técnica se conoce como dispersión dinámica de luz (DLS).

Las pequeñas partículas en suspensión se someten a movimiento térmico aleatorio conocido como el movimiento browniano. Este movimiento aleatorio es modelado por la ecuación de Stokes-Einstein. Por debajo de la ecuación se da en la forma más utilizada para el análisis de tamaño de partícula.

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t} \quad (2.10.5.1)$$

Dónde:

D_h es el diámetro hidrodinámico.

D_t es el coeficiente de difusión de traslación (encontramos este por dispersión de luz dinámica).

k_B es la constante de Boltzmann.

T es la temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$).

η es la viscosidad del medio de dispersión.

El DLS mide las fluctuaciones de intensidad a lo largo del tiempo, para determinar el coeficiente de difusión traslacional (D_t), y posteriormente el diámetro hidrodinámico (D_h) por medio de la Ecuación de Stokes-Einstein. La fluctuación de intensidad es dependiente del tamaño de partícula.

En todo el análisis la frecuencia de la luz difundida no es idéntica a la de la luz incidente. Es unos procesos de difusión inelástica, el fenómeno de este tipo más conocido es la difusión Raman. Pero existe otro fenómeno de interés en lo que respecta a la difusión inelástica que es el originado por el movimiento browniano de las partículas en la disolución, que provoca un ligero ensanchamiento de las frecuencias difundidas de este es el efecto Doppler.

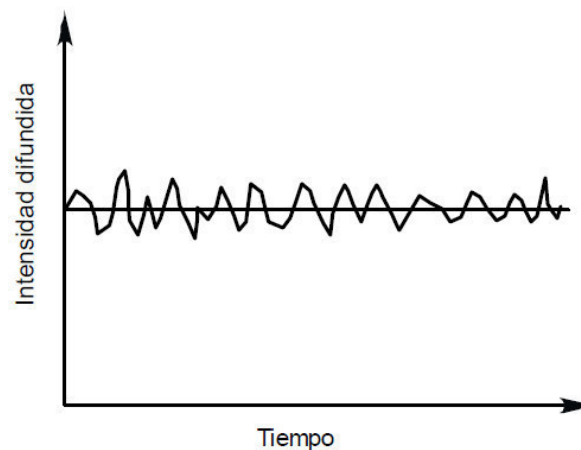


Figura 18. Fluctuación de la intensidad de la difusión en el tiempo. (www.catlab.com.ar)

Los tiempos de relajación de las fluctuaciones están relacionados con las constantes de difusión, y en consecuencia, con los tamaños de las partículas. Las partículas pequeñas, que se mueven más rápidamente presentan unos tiempos de relajación más cortos que las partículas grandes, que se mueven más lentamente.

En la difusión de luz cuasielástica el tiempo total durante el que se efectúa la medida se divide en pequeños intervalos de tiempo, denominados periodos de relajación o tiempos de correlación.

Lo realmente interesante es conocer como varía la función de autocorrelación con el tiempo, lo que llamaremos $C(T)$, siendo t el periodo de relajación. C , es simplemente un decaimiento exponencial para una partícula monodispersa es de la siguiente forma:

$$C(T) = Ae^{-2\Gamma T} + B \quad (2.10.5.2)$$

Si denominamos B al valor medio de la señal de difusión y expresión de A es una constante óptica que depende del diseño del instrumento, y Γ está relacionada con la relajación de las fluctuaciones mediante:

$$\Gamma = D_t \left[\frac{2\pi n}{\lambda_0} 2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]^2 \quad (2.10.5.3)$$

El índice de refracción del líquido es n . La longitud de onda de la luz láser es λ , y el ángulo de dispersión, θ . Inserción D_t en la ecuación de Stokes-Einstein mencionada anteriormente y resolviendo para el tamaño de partícula es el paso final.

La discusión anterior se puede extender a muestras reales de NPs que contienen una distribución de dispersión de partículas. En este caso cada partícula de distinto tamaño contribuye con su propia exponencial, de forma que la función de correlación debe expresarse como suma de todas ellas:

$$g(T) = \int_0^\infty G(T) e^{-2\Gamma T} d\Gamma \quad (2.10.5.3)$$

Donde $G(T)$ es la función de distribución de los tiempos de relajación. El principal problema es la caracterización de $G(T)$ en sistemas polidispersos, para ello se recurre a varios métodos matemáticos de tratamiento de datos, que permiten obtener dicha función de distribución y, a partir de ella, la función de distribución de tamaños de partícula. Los dos métodos más empleados con este fin son el método de cumulantes y el método NNLS (Non Negative constrained Least Squares).

3. ANTECEDENTES

Hay dos razones principales para utilizar el método del poliol asistido por vía MW para sintetizar NPsCu. La primera se basa en que el método del poliol permite obtener NPs de un determinado tamaño, distribución y morfología controlada. La segunda está relacionada con el aumento de la reactividad en la síntesis por la radiación MW que necesita un menor tiempo y es más eficiente.

Dentro de los diversos antecedentes hay algunos que han utilizado métodos de síntesis tanto en solventes con agua y polioles, en algún caso los métodos usados se basan en la reducción química en agua pero en estos casos utilizan los mismos reactivos químicos que los otros antecedentes.

Investigadores encabezados por Zhao ^[54], realizaron un estudio sobre la síntesis de NPsCu y óxido de Cu vía MW; utilizando como solvente al EG y/o agua, como precursor acetato de Cu hidratado; se estudió la influencia del agua, la temperatura y el tiempo de irradiación. Concluyendo que el aumento de la concentración de agua favorece a la formación de fase CuO y Cu₂O, para favorecer la fase del Cu, se requiere que el solvente sea EG anhidro y una temperatura de 80°C. Se han obtenido NPs con un tamaño variable entre el rango de 10nm y 80nm.

Un grupo de Abreo et al. ^[55], sintetizó NPsCu por reducción de iones Cu⁺² en soluciones acuosas y de EG. La concentración de Cu formada fue de 0.016M, cuando la concentración de hidracina se incrementó desde 0.059M hasta 0,7 M disminuyó el tiempo de reacción de 10 horas a sólo 6 minutos, el correspondiente tamaño medio de partícula disminuyó de 30 nm hasta 16 nm. El tamaño medio de cristal es de 25nm. En ambos métodos, la formación de Cu implica a un intermediario de Cu₂O, el cual es sometido a una posterior reducción.

En China Yu et al. ^[56], logró sintetizar NPsCu utilizando como solventes agua y EG. Se usó AA como agente antioxidante y reductor del Cu, debido a su capacidad para eliminar los radicales libres y las moléculas reactivas; la PVP se utilizó tanto como controlador de tamaño y agentes dispersante, porque obstaculiza agregación de los núcleos de Cu a través de sus grupos polares. Los resultados termogravimétricos revelan que las NPsCu, preparadas tienen buena estabilidad, y comienzan a oxidarse por encima de 210°C.

Xiong^[57] encabezó a un grupo de investigadores, en la síntesis de NPsCu altamente estables, con un tamaño medio de partícula inferior a 2 nm, una distribución de tamaño muy estrecha, estas fueron sintetizadas utilizando un método sencillo, rentable y ecoamigable. Utilizaron el ácido L-ascórbico como agente reductor y estabilizante, como precursor al cloruro de Cu dihidratado, siendo el solvente el agua, la temperatura de trabajo en la síntesis fue de 80°C.

Las partículas de Cu se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis, microscopia electrónica de transmisión, y FTIR.

Las investigaciones de Qing-Ming et al. ^[58], prepararon NPsCu mediante la reducción de los iones Cu^{+2} con AA en medio acuoso, se utilizó PVP como agente dispersante. Se investigaron los efectos de pH de la solución y el tamaño promedio de partículas de Cu_2O en la preparación de NPsCu. Las NPsCu se prepararon a pH 3- 5, las partículas son más pequeñas que los obtenidos a pH 7; las NPsCu no pueden ser preparadas a un pH de 9 o 11. El tamaño medio de las partículas de Cu_2O afecta a la de las partículas de Cu tiene una relación directa.

Seyedsadjadi y Mashayekhshams ^[59] trabajaron en la síntesis y caracterización de NPsCu, en una matriz polimérica por reducción química utilizando AA como agente reductor, sulfato de Cu (II) como precursor y PVP de 30KD como agente dispersante. Se caracterizó las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). Los resultados indicaron que, la relación molar de precursor respecto al dispersante desempeña un papel crucial y la mejor condición para la formación del producto siendo la relación molar encontrada de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{PVP} = 70/1$. Siendo el tamaño promedio de partícula de 7,9 nm.

También se han realizado trabajos que solo se basan en el método del poliol mediante el calentamiento convencional.

En un laboratorio de la universidad de Paris Fievet et al. ^[60], se trabajaron en las síntesis de partículas de Cu por reducción de CuO en EG. Cu_2O existe siempre como una fase sólida intermedia. Las partículas de Cu tienen una distribución de tamaño estrecha dentro del rango micrométrico obtenidos mediante los pasos de nucleación y crecimiento. La adición de D-sorbitol, actúa como un agente protector, evitando la sinterización de las partículas. La adición de una base fuerte como NaOH, mejora la solubilidad del precursor de CuO y del Cu_2O intermedio. En estas condiciones la reacción global parece estar controlada por las etapas de nucleación y crecimiento de las partículas metálicas. El tamaño medio puede ser controlado en gran medida por la variación en la concentración de NaOH. La síntesis de partículas de Cu se realizó por el método del poliol, agente disolvente también actúa en la reducción, por este método simple una producción de alta pureza, de partículas equiaxiales, no aglomerado monodispersas.

En la universidad de Corea los investigadores Park et al. ^[61], realizaron la síntesis de NPs metálicas de Cu en presencia de PVP empleado como agente dispersante, mediante el método del poliol. Las partículas de Cu fueron caracterizadas por DRX comprobando la fase de Cu con una estructura cubica centrada en las caras. Las NPs esféricas de Cu están monodispersas, tiene un diámetro que están en el rango 45 ± 8 nm. El tamaño de partícula y su distribución son controlados por la variación de los parámetros de síntesis tales como la

concentración de agente reductor, la temperatura de reacción y la tasa de inyección precursor. La tasa de inyección de precursor juega un papel importante en el control del tamaño de las NPsCu. Sobre la base de XPS y HRTEM los resultados muestran que la superficie del Cu está rodeada por una capa amorfa de CuO y que la PVP se adhiere por quimisorción sobre la superficie de Cu.

Lee et al. ^[62] investigadores de la empresa Samsung, realizaron la preparación de NPsCu para utilizarla como tintas y pastas conductoras utilizado para la impresión de diversos componentes electrónicos. En este estudio, las NPsCu se sintetizaron a través de un proceso relativamente a gran escala trabajando con un volumen de 5 L, con una el alto rendimiento del proceso 0,2 M de Cu. Este método se produce a través de la reducción química de sulfato de Cu con hipofosfito sódico en EG con la presencia de un agente dispersante como el PVP que se incluyó para evitar la aglomeración y dar estabilidad de la dispersión de las NPs coloidales resultantes. El tamaño de las NPsCu podía ser controlado entre 30 y 65 nm variando el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, y la relación de sulfato de Cu respecto al tensoactivo. Las NPs se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) las imágenes de las partículas de revelan una forma esférica dentro del régimen del tamaño indicado, y el análisis de rayos x confirmó la formación de la estructura cubica centrada en las caras (FCC) de Cu metálico.

La investigación encabezado por Zhang ^[63] desarrollo un método para fabricar las NPsCu por reducción química cuyos tamaños pueden ser controlados mediante el uso de la PVP como el estabilizador y NaBH₄ como agente reductor en un copolímero de etileno en medio alcalino y EG como solvente. Los resultados de la TEM demostraron que las NPs van desde $1,4 \pm 0,6$ nm a $3,1 \pm 0,5$ nm con estrecha distribución de tamaños, forma uniforme y gran estabilidad, estos compuesto son nanocristales de Cu metálico puro y extremadamente estable en un largo período. El tamaño de las NPs disminuye con el aumento de la relación entre la concentración del precursor Cu⁺² y de PVP, mediante el uso de NaBH₄ como agente reductor.

En el trabajo realizado por Han et al. ^[64], ellos sintetizaron nanocoloides de Cu, a través de la reducción química sin atmosfera inerte, utilizando sulfato de Cu pentahidratado como precursor y NaBH₄ como reductor. En este procedimiento, la influencia de AA (AA) como antioxidante y dispersante disuelto en los coloides acuosos de Cu, estabilizaron el sistema coloidal. Se caracterizaron las NPsCu mediante la difracción de rayos X (DRX), la espectroscopia UV-VIS y la microscopia electrónica de transmisión (TEM). Los resultados revelaron que el AA juega importante papel en la protección de los coloides de Cu para evitar la oxidación y la aglomeración

Los investigadores Ramyadevi et al. ^[65] de la India, sintetizaron NPsCu utilizando el método de poliol modificado mediante la reducción de acetato de Cu hidratado en presencia de Tween 80 con EG en un sistema en reflujo entre 190°C y 200°C durante 2 a 3h. Las NPsCu se caracterizaron mediante DRX y espectroscopia UV-Vis, confirmando la presencia de estas por la presencia de la absorción de la banda de plasmón en 580nm. El patrón de difracción de rayos X confirmó la estructura de Cu metálico.

En Corea Chum ^[66] preparó tintas conductoras que contienen NPsCu. La síntesis de las NPsCu se realiza a partir del acetilacetona de cobre que mediante un primer proceso con PVP en EG forma un complejo de PVP-Cu⁺¹, luego este es reducido por NaBH₄ formando las NPsCu que tienen un tamaño de partícula que se encuentra en el rango de 9-33 nm. La variación de la velocidad en reacción química cambia el tamaño de las NPsCu por dos razones principales. En primer lugar, la tasa de transición rápida de los precursores de Cu a valores altos de pH plantea la sobresaturación del precursor de Cu para la formación del PVP-Cu⁺¹ por encima de un proceso con una velocidad de transición lenta. El nivel de sobresaturación se atribuye generalmente a los pequeños núcleos de Cu y el lento crecimiento causado por su densidad. En segundo lugar, la alta viscosidad de la solución de reacción, que se produce debido al PVP provoca un aumento en la fuerza de repulsión, se hace lento el crecimiento del Cu NPs a valores de pH alto. La temperatura de recristalización de las NPsCu se redujo a 108°C, y una baja resistividad específica de 45 μΩ se logró utilizando la tinta conductora preparada con 9 nm NPsCu a 120°C.

La investigación encabezados por Meshesha ^[67] realizó un método fácil de preparar NPsCu dispersas en un poliol, utilizando el 1-hexadecilamina como un agente protector, trabajando a la atmósfera del ambiental, se prepararon las NPsCu, controlando el tamaño y la forma de las NPs. Se demostró que la 1-hexadecilamina durante la síntesis por el método del poliol da un tamaño uniforme a las NPsCu, morfología esférica que utilizando comúnmente PVP como estabilizador.

El método del poliol puede ser asistido mediante el calentamiento vía MW que presenta ventajas sobre el calentamiento convencional, a continuación se mencionara algunas síntesis que se basan en este tipo de método.

Hai-tao et al. ^[68] de china ha estado trabajando en la síntesis de NPsCu mediante la técnica del poliol vía MW. Utilizaron como precursor al CuSO₄·5H₂O como solvente al EG, dispersante al PVP y agente reductor al sulfito de sodio. Demostraron que la relación molar del agente reductor y el dispersante es trascendental para la síntesis tanto para la pureza de fase como morfología y tamaño de partícula. Se caracterizó las NPs mediante espectroscopia UV-Vis, SEM, TEM, DRX, obteniendo NPs hasta de 10nm de tamaño.

Blosi ^[69] sintetizó NPs coloidales de Cu, mediante el método del poliol, el alcohol usado fue EG el cual tiene un efecto reductor y quelante, el calentamiento se realizó mediante la técnica MW. La síntesis se llevó a cabo mediante el precursor acetato de Cu monohidratado, el PVP 55KD como agente dispersante y AA como agente reductor, en este trabajo se evaluaron los parámetros como la relación molar agente reductor respecto al precursor, temperatura, así también los parámetros del proceso y el orden de adición de los reactivos. Los métodos de caracterización usados fueron SEM, DRX, UV; en el mejor resultado de los experimentos se obtuvieron NPsCu de 46 ± 9 nm.

Kawasaki et al. ^[70] sintetizaron nanoclusters de Cu fluorescentes mediante el método del poliol asistida por MW sin utilizar un agente protector y un agente reductor. El utilizó una solución de CuCl en EG que se mezcló con 0,5 mol / L NaOH en EG en un tubo de vidrio mediante agitación magnética durante 10 min. La mezcla de solución se colocó en un horno de MW y se agitó vigorosamente durante 30 minutos a una temperatura de reacción de 185 ° C bajo una atmósfera de nitrógeno. Los nanoclusters Cu fueron altamente resistentes a la oxidación y exhibió fuerte fluorescencia. Este método proporciona una nueva ruta para la síntesis de Clusters metálicos sin adicionar agentes de protección

En Japón Nishioka et al. ^[71] diseñaron un reactor en flujo con MW (MW), a lo largo de un reactor tubular (vidrio de cuarzo de 1,5 mm×100 mm). Este sistema de reactor de MW es útil para el calentamiento rápido de líquidos como EG en flujos a presiones de hasta 10 MPa. Flujos continuos de disolventes polares como el agua, EG y el etanol se calentaron de forma instantánea más allá del punto de ebullición por la aplicación de presión. Utilizando como precursor al acetato de Cu y como agente dispersante y reductor al PVP de 10KD, en EG con una presión de 2Mpa. Obteniendo NPsCu con un tamaño promedio de particular de 63nm

El grupo de investigación de Raspolli ^[72] sintetizó NPsCu asistido por irradiación MW (MW) en ausencia de cualquier agente estabilizante. Se adoptó un enfoque sintético de 2 pasos primero se trabajó en una solución básica de etanol y luego se añadió AA como reactivo reductor en el segundo paso. Las NPsCu se caracterizaron por espectroscopia UV-vis, DRX y análisis TEM. Los espectros UV-vis mostraron picos de absorción a aproximadamente de 580-590nm, típica del plasmón de NPsCu y el análisis DRX revela que se alcanzó la reducción completa a Cu metálico en el segundo paso. El diámetro de las partículas está en el rango de 7-15 nm estas fueron determinadas mediante microscopía TEM. Estas NPsCu son adecuadas para aplicaciones antibacterianas y antiestáticas investigando la relación del diámetro con la zona de inhibición en pruebas de difusión en disco en la corteza de cuero.

Nikkam ^[73] de Estocolmo investigaron la producción, nanofluidos de Cu evaluando la conductividad térmica y las características reológicas. Utilizando como líquido dietilenglicol, los nanofluidos fabricados mostraron una conductividad térmica mejorada sobre el líquido base. Las NPs_{Cu} se forman directamente por el uso del calentamiento asistido por MW, siendo el precursor acetato de Cu monohidratado, el agente dispersante PVP, y el agente reductor AA. Obteniendo NPs con un tamaño de partícula promedio de 75 ± 25 nm, poseyendo esta morfología esférica, reportada mediante las imágenes por SEM.

Tabla 3. Lista y condiciones de los antecedentes.

Reactivos	Condiciones experimentales	Materiales Obtenidos	Referencias
CuO + D-sorbitol + NaOH EG como solvente	Calentamiento convencional 6°C/min, T=150-195°C, t=30min-2h, 300rpm.	NPsCu esferoidales con un tamaño de partícula menor a 3µm.	F. Fievet 1993 [60]
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O EG y/o agua como solvente	Calentamiento convencional, T=198°C	NPsCu de tamaño de grano entre 100-120nm con impurezas de Cu ₂ O y CuO.	Y. Zhao 2004 [29]
CuSO ₄ ·5H ₂ O + PVP + NaH ₂ PO ₂ EG como solvente	15min de agitación y t=0-10min de irradiación MW	NPsCu hasta de un tamaño de 10 ± 1.8nm.	H. Zhu 2004 [68]
Cu(CH ₃ COO) ₂ + NaOH + N ₂ H ₄ (1) EG como solvente (2) como solvente H ₂ O	Calentamiento convencional, burbujeo de N ₂ .	NPsCu con un tamaño de partícula que se encuentra entre 25 y 30nm.	V. Abreo 2008 [55]
CuSO ₄ ·5H ₂ O + PVP + Na ₂ SO ₃ ·H ₂ O EG como solvente	Calentamiento convencional t=90°C, 5°C/min (velocidad de calentamiento)	Se obtuvieron NPsCu sin fase de óxidos con una tamaño de grano en el rango de 30 - 65 nm y con un tamaño promedio de 55 nm.	Y. Lee 2008 [62]
Cu(CH ₃ COO) ₂ + PVP + AA (1) EG como solvente (2) H ₂ O como solvente	Calentamiento convencional, en (1) t=1h, en (2) t=6h	NPsCu con un tamaño de grano entre 5-10 nm.	W. Yu 2009 [56]

CuSO ₄ ·5H ₂ O + PVP + NaBH ₄ + NaOH EG como solvente	Temperatura ambiental, agitación magnética, burbujeo de nitrógeno.	NPsCu de forma esférica cuyo tamaño son de 1.4 ± 0.6 nm a 3.1 ± 0.5 nm.	H. Zhang 2009 [63]
CuSO ₄ ·5H ₂ O + PVP + NaBH ₄ + AA H ₂ O como solvente	Calentamiento convencional, T=60°C, t=30min.	NPsCu estabilizadas en un sistema coloidal acuoso	T. Han 2010 [64]
CuCl ₂ ·2H ₂ O + L-AA H ₂ O como solvente	Calentamiento convencional, T=80°C, t=2-16h	NPsCu estabilizadas en un sistema coloidal acuoso	J. Xiong 2011 [57]
Cu(CH ₃ COO) ₂ + PVP + AA dietilenglicol como solvente	Calentamiento vía MW T= 60-170°C, t=10-40min	NPsCu de 46±9nm	M. Blosi 2011 [69]
CuCl ₂ ·2H ₂ O + NaOH + HCl en EG	Calentamiento vía MW, T=185°C, t=30min	clúster de Cu	Kawasaki 2011 [70]
Cu(C ₅ H ₈ O ₂) + PVP + NaBH ₄ + NaOH 1,5-pentanodiol como solvente	Calentamiento convencional, agitación, T=220°C, burbujeo de Ar.	NPsCu con un tamaño menor a 35nm con impurezas de Cu ₂ O	C. Choi 2012 [66]
CuSO ₄ ·5H ₂ O + PVP + AA + NaOH o H ₂ SO ₄ H ₂ O como disolvente	Calentamiento convencional, T=60°C. t=30min, pH=3,5,7,9,11	NPsCu y Cu ₂ O.	L. Qing-Ming 2012 [58]
Cu(CH ₃ COO) ₂ +PVP EG como solvente	Calentamiento por un reactor MW, T=180-210°C, P _{máx} =10MPa, t=60-300seg.	NPsCu con impurezas de Cu ₂ O	M. Nishioka 2013 [71]
CuSO ₄ ·5H ₂ O + PVP + AA + NaOH H ₂ O como solvente	Se trabajó a temperatura del ambiente con burbujeo de nitrógeno a un pH=4	Se sintetizaron NPsCu con un tamaño aproximado de 7,9nm por DRX,	M. Seyedsadjadi 2013 [59]

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + AA + NaOH etanol como solvente	Calentamiento mediante un reactor con MW a 150W, T=140°C, t1=15min,t2=15min ,Pmáx=1,7MPa.	Se sintetizaron NPsCu con una tamaño de 8,7 nm y una desviación de 3.9 nm.	A. Galletti 2013 [72]
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + PVP + L-AA dietilenglicol como solvente	Calentamiento mediante un reactor con MW, T=40-250°C, P=0-20bar	NPsCu con un tamaño menor a 100nm	N. Nikkam 2014 [73]

4 DISEÑO Y SÍNTESIS DE NPs

4.1 Diseño del sistema MW

Se utiliza como un horno MW modificado de uso doméstico marca SAMSUNG modelo AMW784S, que trabaja con una fuente eléctrica de 220V, 60Hz y 1,2KW. El cual ha sido adaptado para el uso de síntesis química, mediante el acoplamiento de un sistema de reflujo y agitación magnética, con sistema Schlenk para atmosfera inerte, capacidad de 250mL a 1L, con condensador y línea para trampa de gases.



Figura 19. MW adaptado para síntesis química.

El sistema posee un agitador magnético marca AREX, el cual se utiliza con una agitación menor a 500rpm durante la síntesis para homogenizar el medio de reacción. Adicionalmente a la imagen mostrada el sistema se arma con un embudo Schlenk 14/23 que se conecta a uno de los dos entradas 14/23 de conector Y.

4 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Equipos y Materiales

Línea Schlenk para aplicaciones en atmósfera controlada y vacía.

Equipo de destilación Schlenk para deshidratación de solventes.

Balones de 250mL y tubos Schlenk de 100ml.

Filtros Schlenk para atmósfera inerte.

Una columna refrigerante tipo serpentín y una tipo Liebig.

Dos trampas para gases (con silicona líquida) con conexión a sistema de reflujo.

Sistema para flujo de nitrógeno (cilindro de N₂ (g) 5.0, válvulas, mangueras).

Una probeta de 25mL.

Una probeta de 50mL.

Bomba de vacío vacuubrand RZ 2.5.

Dos agitadores magnéticos AREX.

Balanza analítica Kern AB120-4.



Figura 20. Trampa para gases.



Figura 21. Balón de dos bocas.



Figura 22. Línea Schlenk.



Figura 23. Embudo Schlenk con frita.

5.2 Reactivos

Sulfato de cobre pentahidratado (grado técnico), ácido acético glacial (Merck Millipore), anhídrido acético, nitrógeno 5.0, hidróxido de sodio, cloruro de bario (grado técnico), CuAc_2 (grado técnico); AA (Sigma Aldrich); PVP de 10000 g/mol Sigma Aldrich); PVP de 40000g/mol (Sigma Aldrich), EG (Merck Millipore).

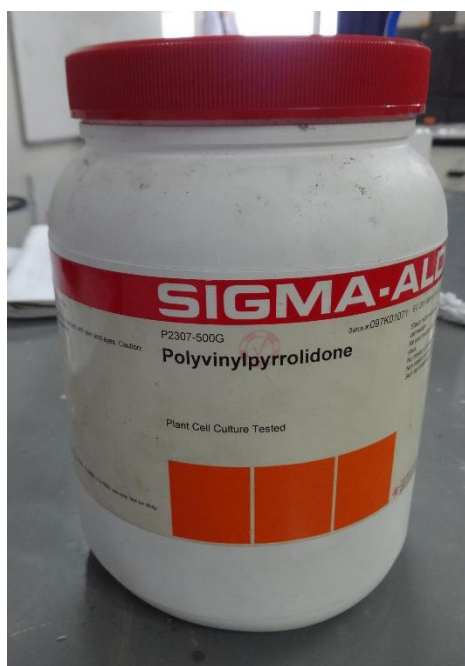


Figura 24. PVP

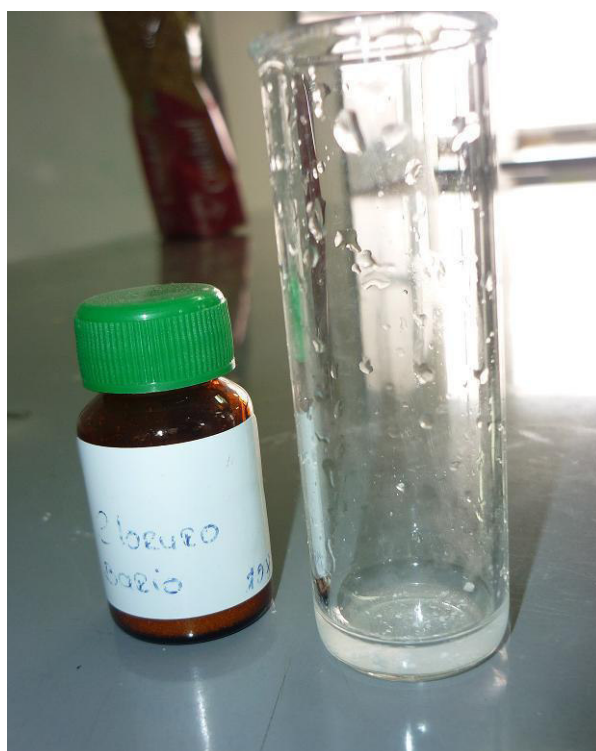
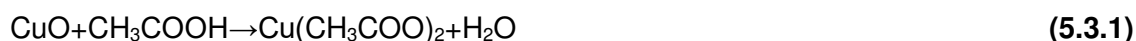


Figura 25. Cloruro de bario.

5.3 Metodología

5.3.1 Metodología para la preparación del precursor Cu(Ac)₂

Hay una variedad de métodos para la síntesis de carboxilatos metálicos, la mayoría se realiza en fase acuosa y finalmente el producto se lava con otro disolvente, cada método tiene sus ventajas. En el presente trabajo para la preparación del Cu(Ac)₂ se utilizó óxido de cobre, ácido acético y anhídrido acético en atmósfera inerte, dando lugar a las siguientes reacciones químicas durante el proceso:



El ácido acético reacciona con el óxido de cobre generando Cu(Ac)₂ y agua. Para que el agua no forme una nueva fase de Cu(Ac)₂·2H₂O, el anhídrido acético reacciona con este generando ácido acético. De esta manera se mantiene en exceso el ácido acético tanto como disolvente y reactivo favoreciendo la reacción como la reacción se ha llevado a cabo mediante la técnica Schlenk se evita la formación de impurezas.

5.3.2 Metodología para la síntesis de NPsCu

La síntesis basada en el método del poliol asistido mediante MW, utilizo reactivos amigables con el medio ambiente como el EG, la PVP, AA y/o AC. Fueron realizados cuatro métodos que son semejante con algunas variantes; los llamaremos como método 1, 2, 3 y 4. El método 1 y 2 no utiliza AC, se diferencian en el orden de adición de los reactivos, en el método 1 el AA este reduce al cobre conforme se añade, en cambio en el método 2 el Cu(Ac)₂ es el último reactivo que añadido que es reducido apenas cae al medio de reacción por el exceso de reductor presente en el medio. Los métodos 3 y 4 son análogos a los métodos 1 y 2 respectivamente solo que utilizan un reactivo más el AC.

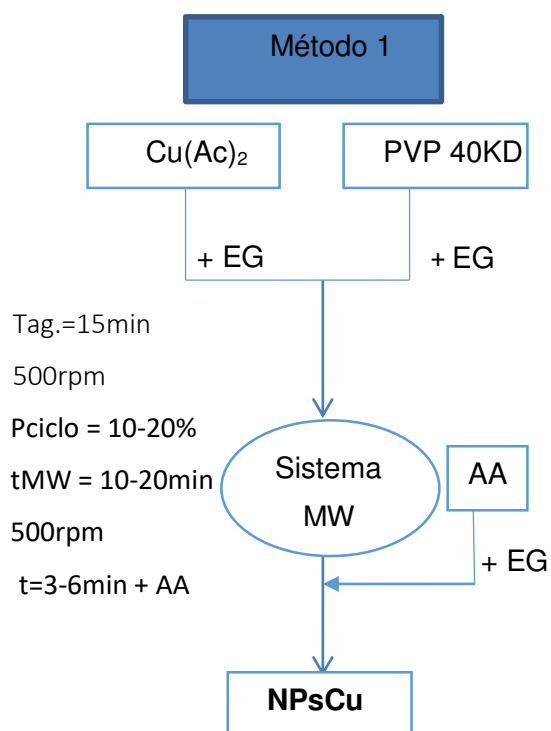


Figura 26. Diagrama de flujo de método 1.

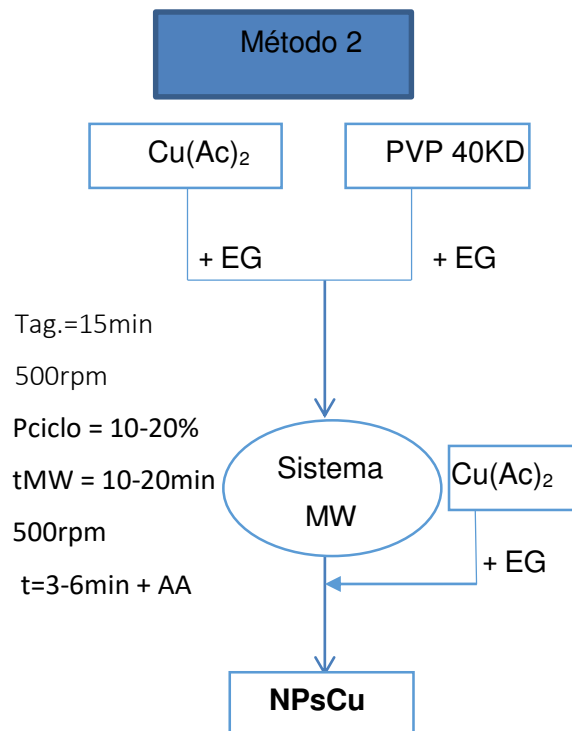


Figura 27. Diagrama de flujo de método 2.

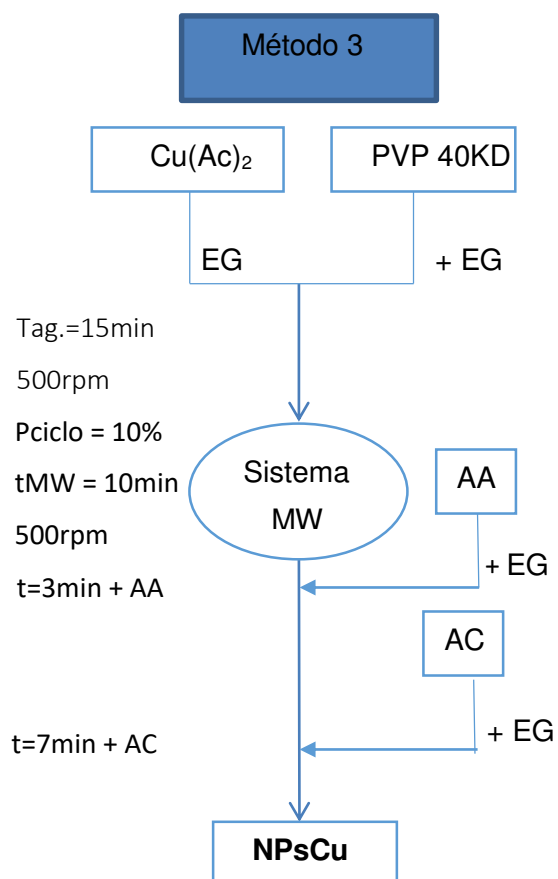


Figura 28. Diagrama de flujo de método 3.

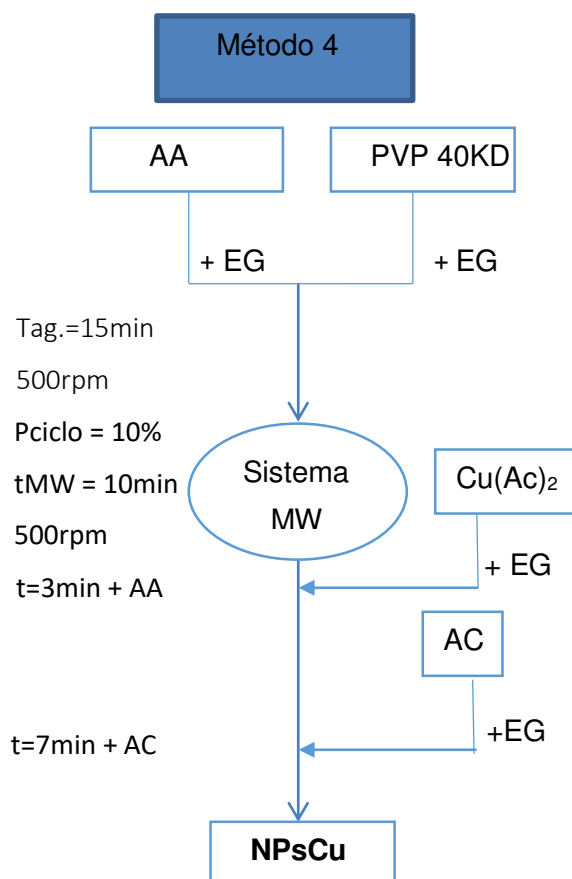


Figura 29. Diagrama de flujo de método 4.

5.4 Síntesis

5.4.1 Preparación del $\text{Cu}(\text{Ac})_2$

Se armó el sistema de reacción, conectando el reflujo y la línea Schlenk, previamente calculan la cantidad de precursores a utilizar, la masa del óxido cúprico (CuO) y los mL del ácido acético y anhídrido acético. Utilizando una cantidad de moles en exceso de ácido acético respecto a la cantidad de moles del óxido cúprico, y la relación entre el ácido acético y anhídrido acético es (1:1).

Colocando los precursores en el balón de reacción y el agitador, calentando mediante un baño de silicona a una temperatura de 150°C , por un periodo de tiempo mayor a 8 horas. Manteniendo la reacción bajo atmósfera inerte con reflujo y agitación constante.

La filtración fue realizada utilizando un equipo de filtración tipo Schlenk, que permite la transferencia y separación del complejo anhidro de $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ en condiciones inertes, posteriormente fue lavado con éter etílico para arrastrar al solvente orgánico y dejar a presión reducida por 1 hora, para extraer al solvente remante dentro del sistema.



Figura 30. Sistema armado con los reactivos ya vertidos hace dos horas, para el $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.



Figura 31. Proceso de formación de $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.

5.4.2 Síntesis de las NPsCu

La preparación de las NPsCu, fue realizado mediante cuatro procedimientos, los cuales se detalla a continuación.

5.4.2.1 Método 1

Disolvemos 0.067g de $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ en 10mL EG, luego vertemos a esta solución 0.55g de PVP que previamente ha sido disuelto en 20mL de EG una vez que todo este mezclado procedemos a verter al balón de 250mL y colocar un magneto. Luego le damos una agitación de 500rpm por 5 min.

En otro recipiente disolvemos 0.0625g, 0.125g o 0.20g de AA de acuerdos a la relación agente precursor-reductor de 2.5, 5 o 8 respectivamente en EG, luego de disolverlo armamos el sistema y se vierte esta solución al embudo Schlenk. Luego se procede a programar al MW a un tiempo de 20min a una potencia de 20% o 50% de ciclo de irradiación. Durante la irradiación del MW, se vierte el AA gota a gota a los 3min o 6min de iniciar la irradiación MW.

5.4.2.2 Método 2

Este procedimiento es análogo al método 1, donde la diferencia radica en el orden de los reactivos, primero se disuelve el AA en 10mL y este lo mezclamos con la solución de PVP. Luego en vez de adiciona el AA gota a gota se adiciona el $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ previamente disuelto en 10mL.

5.4.2.3 Método 3

Primero procedemos a disolver 0.0412g $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ en 10mL de EG por ultrasonido, luego vertemos esta una solución el PVP disolviendo 0.4515g por ultrasonido previamente en 10mL de EG y todo esto se coloca en un balón de 100mL con un magneto a una agitación no mayor a 500rpm.

En otro recipiente disolvemos por ultrasonido 0.10g de AA o 0.3g dependiendo de la relación molar agente reductor-precursor que puede ser 2.5 o 7.5 respectivamente, disolviéndolo por ultrasonido en 10mL de EG, armado el sistema y vertimos esta solución al embudo Schlenk, paralelamente también lo disolvemos por ultrasonido 0.12g de AC en 10mL de EG y lo colocamos en otro embudo Schlenk. Luego procedemos a programar al MW un tiempo de 10min a una potencia de 10%. Durante la irradiación del MW, se vierte el AA gota a gota a los 3min de haber iniciado la radiación MW y a los 7min se vierte el AC.

5.4.2.4 Método 4

El procedimiento es análogo al método 3, con la diferencia de que el primer reactivo que se mezcla con el PVP es el AA en lugar del $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ y no se vierte gota a gota el AA a los 3min sino el $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se llevaron a cabo ensayos preliminares con el fin de poder apreciar cuales son los procesos más importantes en la obtención de las NPsCu. Las variables de síntesis que más se estudiaron fueron la relación molar del AA/CuAc₂, el tiempo de adición y la potencia de ciclo de irradiación MW. En la tabla 4 tablas representan los ensayos preliminares, para 1 y 2, mostrando las condiciones de trabajo y los resultados de la espectroscopía UV-Vis.

Tabla 4. Datos de la síntesis el método 1.

Método 1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
1er Cu(Ac)₂ (mM)	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
2do PVP (mM)	97	97	97	97	97
3er AA (mM)	7.1	7.1	14.2	14.2	22.7
PVP (KD)	40	40	40	40	40
t(min) agrega 3er	6	6	3	3	3
C₆H₈O₆/Cu(Ac)₂	2.5	2.5	5	5	8
PVP/Cu(Ac)₂	34	34	34	34	34
%P ciclo MW	20	50	20	50	20
Aparece plasmón	Si	No	Si	Si	Si
λ máx	439.5	350	588	551	591

Tabla 5. Datos de la síntesis por la técnica MW método 1.

Método 2	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
1er AA (mM)	7.1	7.1	14.2	14.2	22.7
2do PVP (mM)	97	97	97	97	97
3er Cu(Ac)₂ (mM)	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
PVP (KD)	40	40	40	40	40
t(min) agrega 3er	3	6	3	6	3
C₆H₈O₆/Cu(Ac)₂	2.5	2.5	5	5	8
PVP/Cu(Ac)₂	34	34	34	34	34
%P ciclo MW	50	50	20	50	20
Aparece plasmón	Si	No	Si	Si	Si
λ máx	595.5	439.5	581.5	590.5	579

De las figuras 32 y 33 se observaron tendencias parecidas para ambos métodos pero estas tienen diferentes causas. Para el método 1 y 2 se observan una similitud para la formación de NPsCu, preferencialmente por la potencia de ciclo MW al 20%, cuando se utiliza una mayor potencia de ciclo de 50% la solución absorbe una mayor cantidad de irradiación MW llegando

a mayores temperaturas y como la velocidad de flujo del agente reductor es lenta, esto favorece la formación de los núcleos de Cu_2O en distintos tiempos siendo el crecimiento de partícula diferente, generando una mayor distribución [56].

En ambos métodos al aumentar la relación molar de agente reductor respecto al precursor disminuye el tamaño de partículas [57], y como consecuencia la absorción de la banda del plasmón es mayor.

El tiempo de adición del precursor en el método 2 es mejor a los 3 min respecto a los 6 min, observándose experimentalmente en las figuras mencionadas, así como en las tablas de condiciones y resultados de los métodos, que es sustentado por Blosi[69].

Se observa en las figuras 32 y 33, que la relación molar optima entre el AA/ CuAc_2 fue de 5 y cuando aumenta la relación molar a 8 este efecto no mejora, en cambio cuando la relación molar fue de 2.5 la reacción no es favorable. Este fenómeno aparece para los dos métodos de síntesis de NPsCu mencionados anteriormente.

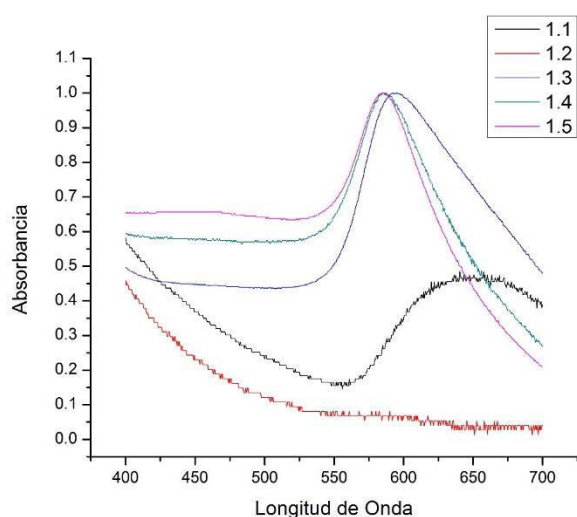


Figura 32. Espectro UV-Vis de los experimentos del método 1.

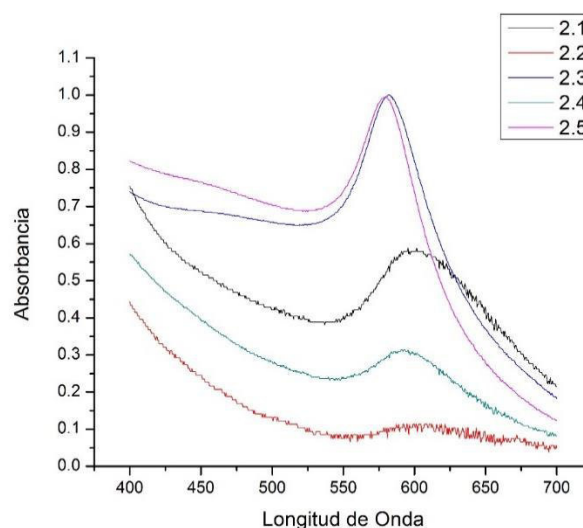


Figura 33. Espectro UV-Vis de los experimentos del método 2

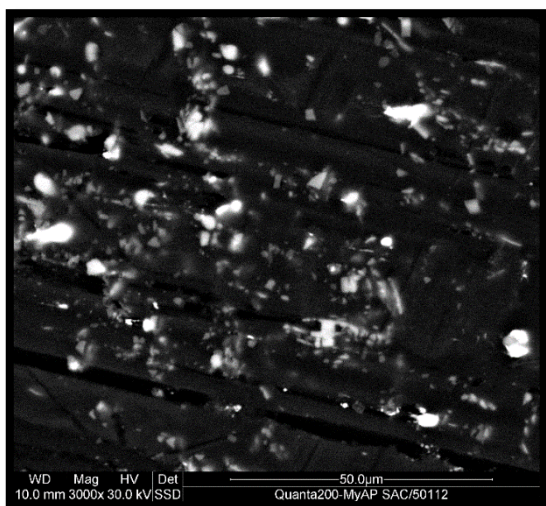


Figura 34. Imagen SEM de las NPs Cu a 3000 de aumento

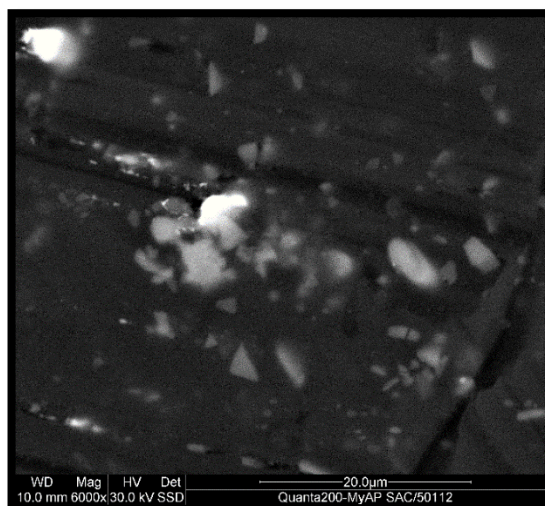


Figura 35. Imagen SEM de las NPs Cu a 600 de aumento.

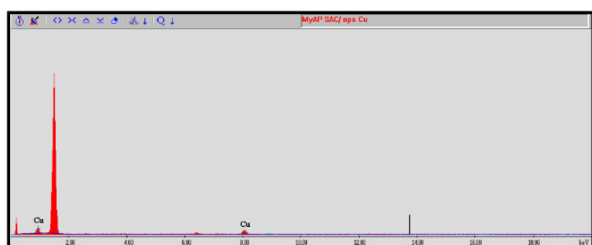


Figura 36. Difractograma EDX del total del nanofluidos.

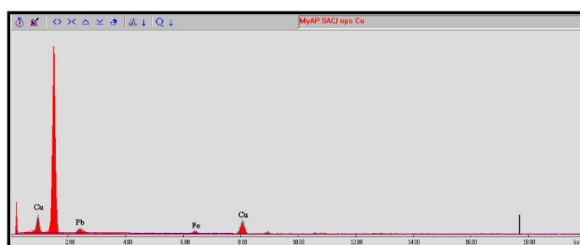


Figura 37. Difractograma EDX del total del nanofluidos.

En la caracterización de NPs Cu por el equipo de MEB, estas no fueron analizadas como usualmente se realizan secas, sino en una suspensión coloidal de NPs Cu en EG, no fue necesario realizar algún tratamiento a la muestra, por las propiedades metálicas del Cu. El análisis de la MEB se realizó en el modo ambiental, es decir, a baja presión de vacío y a temperatura controlada; este método se utiliza porque la muestra es una suspensión coloidal.

Las imágenes de la MEB que se observan en las figuras 34 y 35 pertenecen a la misma muestra, esta es la 2.5 que presenta una banda del plasmón bien definida, esta muestra de NPs Cu presentan diversos tamaño debido a que algunas NPs primarias se han aglomerado formando NPs secundarias de mayor tamaño algunas incluso de un tamaño aproximado de 300nm, esto se debe a que en la lectura de la muestra con el equipo MEB fueron realizada 3 meses después de la síntesis, dando tiempo a un mayor efecto del fenómeno de coalescencia. Por lo que la morfología de estas partículas es amorfa producto de la aglomeración de manera aleatoria. Al utilizar el modo ambiental disminuye la resolución de la MEB, ya que los electrones necesitan un alto vacío para mejorar la resolución, debido a esto no se logra observar las NPs Cu de menor tamaño.

También se realizó el análisis EDX de muestra 2.5, se basa en la generación de electrones secundarios, debido a la retrodispersión de electrones, proporcionando información de la composición elemental de metales. En las figuras 36 y 37, se presentan los difractogramas del análisis EDX, el primero corresponde al análisis EDX del total de superficie de la muestra donde el porcentaje de cobre fue de 100%. En el segundo análisis EDX se realizó de manera puntual, las impurezas encontradas fueron de Fe y Pb, siendo el porcentaje de estas impurezas de 15%. Estos resultados nos indican que la muestra tiene muy pocas impurezas y que estas se encuentran concentradas en determinadas zonas.

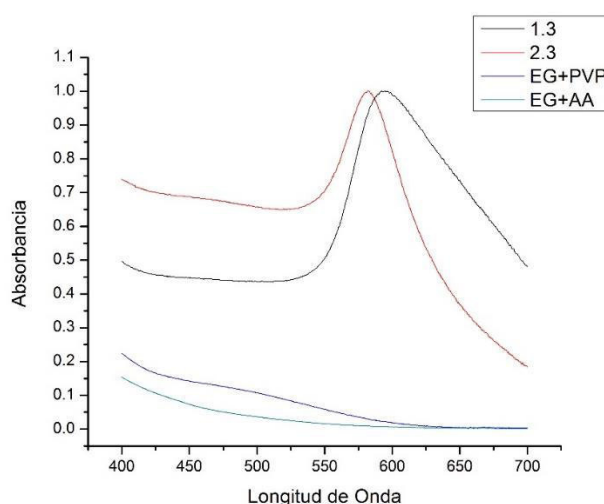


Figura 38. Espectro UV-Vis de las muestras 1.3, 2.3 y los blancos EG+PVP, EG+AA.

En la Figura 38 se muestra el espectro UV-Vis de muestras de NPs y de dos blancos uno de PVP y otro de AA, se observa que no existe una interferencia entre los reactivos utilizados con la banda de plasmón de la NPsCu.

En base a los resultados anteriores se realizaron otros ensayos teniendo como referencia el efecto demostrado experimentalmente trabajándose a una potencia de ciclo MW al 10%, este tipo de sistemas trabaja mejor a una menor temperatura. Además, se redujo el tiempo de reacción porque se podía obtener los mismos resultados en menor tiempo ^[65]. Y se modificaron los métodos 1 y 2 utilizando un cuarto reactivo; el ácido cítrico que estabilizara a las NPs y actuara como antioxidante ^[59]; evitando su aglomeración como la oxidación de las NPs a pesar de ser un agente reductor débil.

Se logró obtener NPs_{Cu} con los dos nuevos métodos, a uno de estos lo denominaremos método 3 y al otro método 4, los análisis confirman la presencia del plasmón típico de las NPs_{Cu} observándose la absorbancia alrededor de los 590nm.

Tabla 6. Datos del método 3.

Método 3	3.1	3.2	3.3	3.4
1er Cu(Ac)₂ (mM)	5.67	5.67	5.67	5.67
2do PVP (mM)	99.9	99.9	99.9	99.9
3er AA (mM)	14.2	42.6	14.2	42.6
4to AC (mM)	14.3	14.3	14.3	14.3
PVP (KD)	10	10	40	40
%Pciclo MW	10	10	10	10
PVP/Cu(Ac)₂	17.6	17.6	17.6	17.6
AA/Cu(Ac)₂	2.5	7.5	2.5	7.5
AC/Cu(Ac)₂	2.5	2.5	2.5	2.5
λ máx	579.61	584.46	593.91	589.14
FWHM	30.05	29.73	64.19	53.79
C de gaussiana	0.1	0.08	0.02	0.37

Tabla 7. Datos del método 4.

Método 4	4.1	4.2	4.3	4.4
1er AA (mM)	14.2	42.6	14.2	42.6
2do PVP (mM)	99.9	99.9	99.9	99.9
3er Cu(Ac)₂ (mM)	5.67	5.67	5.67	5.67
4to AA (mM)	14.3	14.3	14.3	14.3
PVP (KD)	10	10	40	40
%Pciclo MW	10	10	10	10
PVP/Cu(Ac)₂	17.6	17.6	17.6	17.6
AA/Cu(Ac)₂	2.5	7.5	2.5	7.5
AC/Cu(Ac)₂	2.5	2.5	2.5	2.5
λ máx	570.73	576.96	593.04	590.87
FWHM	36.49	35.75	43.07	37.29
C de gaussiana	0.26	0.35	0.14	0.25



Figura 39. NPs de Cu sintetizadas.

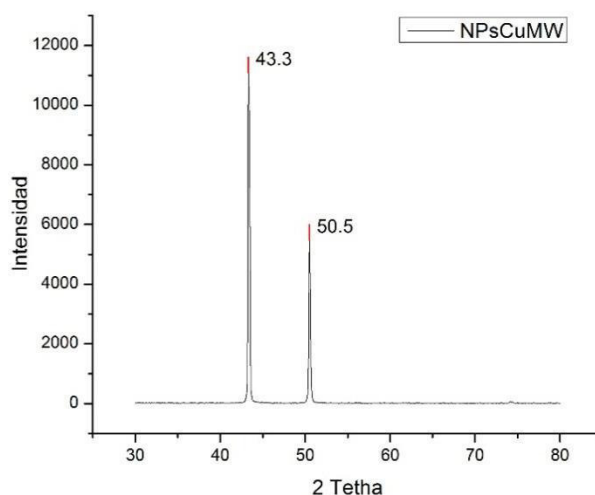


Figura 40. Difractograma de las NPs de Cu sintetizadas.

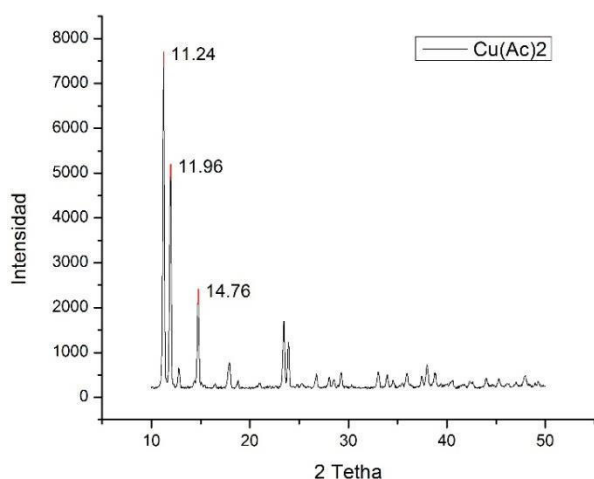


Figura 41. Difractograma del precursor $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.

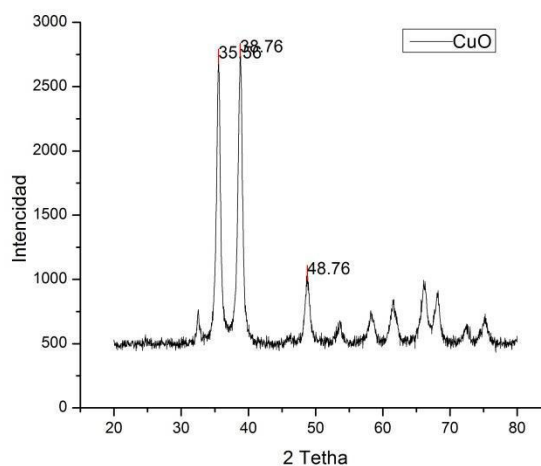
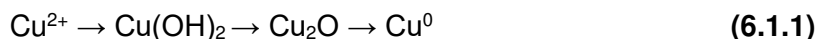


Figura 42. Difractograma de CuO reactivo para la síntesis de $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.

En la figura 40 se observa el difractograma de las NPs_{Cu} sintetizadas, donde pueden encontrarse los picos de difracción con intensidades fuertes aparecen en ángulos de $2[\theta] = 43,37, 50,5$ correspondiente a los planos (111) y (200) de la estructura fcc planos del patrones estándar del pdf número 4-836, confirmando la fase de metálica del cobre. Los dos picos máximos del difractograma concuerdan con dos de sus tres señales del patrón de difracción característicos para el Cu^0 . Mientras que el tercer pico del plano (220) está presente pero con baja intensidad. La fase presente es debido a los iones Cu^{2+} que a pH 3-5 da como producto

final cobre metálico ^[63,58], siendo el pH de la síntesis aproximadamente 4, este fue medido con papel tornasol. A este pH el mecanismo de formación más probable es el siguiente ^[63,58]:



El cálculo del tamaño promedio del cristal mediante la ecuación de *Debye-Scherrer*:

$$2\theta = 43.3 \quad (6.1.1.1)$$

$$\theta = 21.65 \quad (6.1.1.2)$$

$$\Delta\theta = 0.19915 \quad (6.1.1.3)$$

$$\beta = \frac{\Delta\theta * 3.1416}{180} \text{rad} \quad (6.1.1.4)$$

$$\beta = \frac{0.19915 * 3.1416}{180} \text{rad} \quad (6.1.1.5)$$

$$\beta = 0.0034 \text{rad} \quad (6.1.1.6)$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.1.1.7)$$

$$D = \frac{0.9(0.1541)}{\beta \cos(21.65)} \quad (6.1.1.8)$$

$$D = 43.9 \text{nm} \quad (6.1.1.9)$$

Mediante el Cálculo por la ecuación de *Debye-Scherrer* se obtuvo el tamaño promedio de grano de la NP de cobre en 43.9nm

En la figura 41, se observa el difractograma del Cu(Ac)₂ por los picos encontrados se deduce que es la estructura alotrópica del Cu(Ac)₂ (pdf 27-1126), esta estructura es monoclinica.

En la figura 42, se observa el difractograma de CuO reactivo del cual fue preparado el precursor Cu(Ac)₂, cuyos picos de difracción tiene valores de $2\theta = 35.55, 38.66$ y 48.84 correspondiente a los planos cristalinos $(-1\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$ y $(-2\ 0\ 2)$ de la fase de CuO (pdf 5-0661).

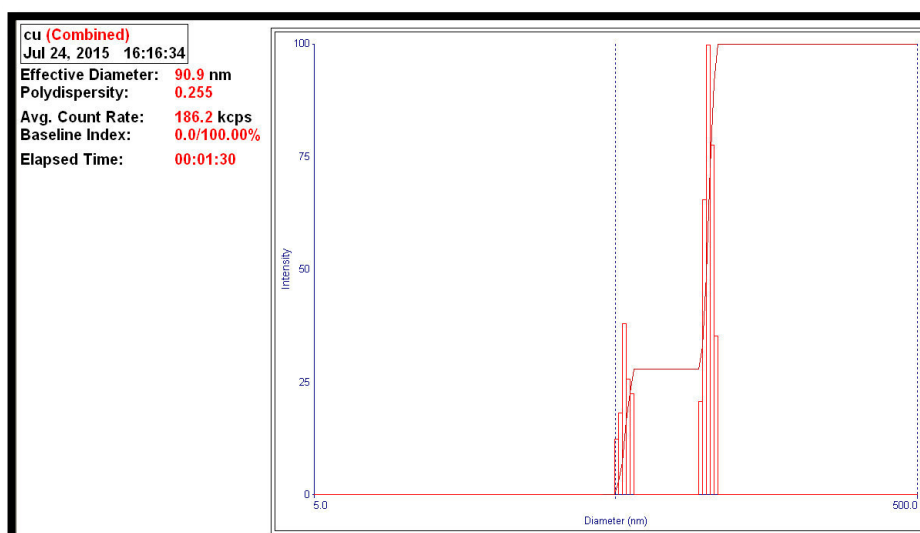


Figura 43. Imagen del resultado del software del DLS.

En la figura 43, se observa el resultado de la caracterización por DLS de las NPsCu el tamaño promedio de la NP es 90.9nm confirmando la dimensión nanométrica de la partícula. Además se observa dos distribuciones de NPs formadas en la muestra.

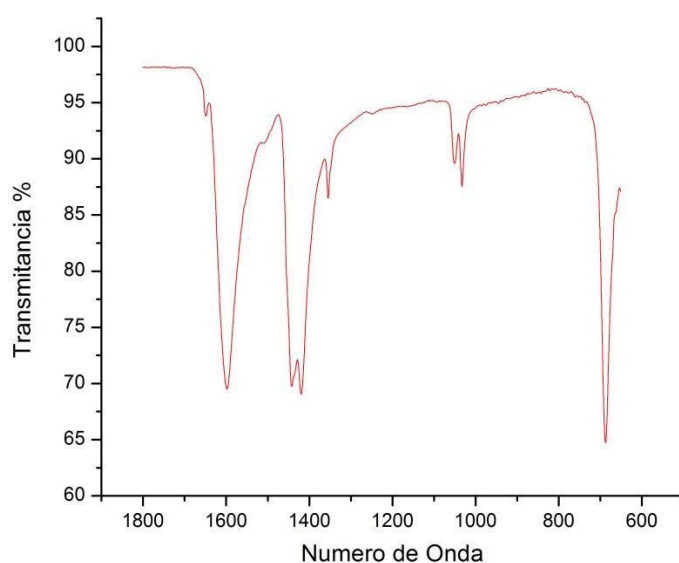


Figura 44. Espectro FTIR-ATR del Cu(Ac)₂ usado como precursor.

En la figura 44, se observa al espectro FTIR del $\text{Cu}(\text{Ac})_2$. Para la caracterización del $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ se utilizó la técnica espectroscópica FTIR-ATR usando un espectrofotómetro Shimadzu. Bellamy^[75] determino en muchas sales provenientes de ácidos carboxílicos fuertes que la frecuencia del carbonilo 1.730cm^{-1} , que se encuentra comúnmente en los ácidos y su ésteres, desaparecen y son reemplazado por dos bandas, una entre 1610 y 1550cm^{-1} y otro en la región de $1300\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$. Se produce por la resonancia de la ionización del grupo COO^- , es posible entre los dos enlaces CO con la consiguiente desaparición de las bandas C=O . Esto se observa en la figura 44, confirmando el grupo carboxilato del $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.

Una manera cualitativa de cuantificar la eficiencia de la síntesis es mediante los datos del espectro UV-Vis, es mediante la banda de absorción del plasmón cuando este es más agudo tiene un FWHM de menor valor, basándose en la teoría de Mie^[48] esto nos indica que las NP tienen un menor tamaño de grano. Esto se aplica para los sistemas coloidales de NPs Au, NPs Ag y NPs Cu, siendo un indicativo de un menor tamaño de grano, el menor ancho de banda, incluso utilizando otras técnicas de espectroscópicas adicionales, se logra calcular con esta teoría el tamaño de grano de la NPs.

Para este tipo de sistemas cuyo objetivo es sintetiza NPs Cu por el método del poliol vía MW, Blosi^[69] comprobó experimentalmente que el plasmón de Cu^0 tiene un desplazamiento batocrómico cuando el tamaño de las partícula es más grande y que en cambio que cuando se produce un efecto isocrómico del plasmón el tamaño de partícula es más pequeño.

Se las siguientes figuras 45 y 46, se tiene los espectros UV-visibles las muestras, que fueron agrupados por método.

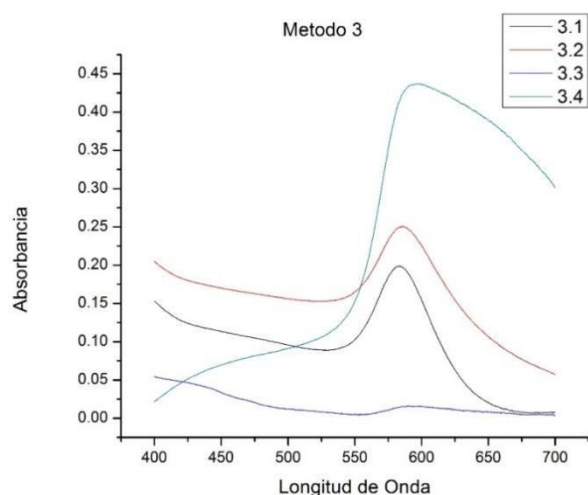


Figura 45. Espectro UV-Vis de las NPs por el método 3.

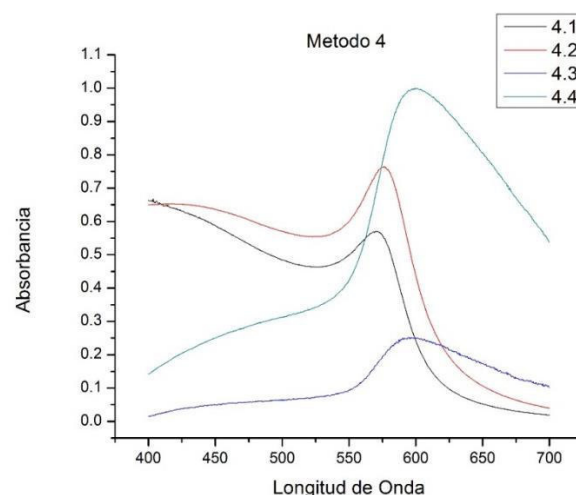


Figura 46. Espectro UV-Vis de las NPs por el método 4.

Con los datos de los espectros UV-Vis de las NPs se realizó el análisis multivalente calculando el efecto de las principales componentes, como se observa en la tabla 8 y la figura 47. En la matriz de correlación de valores propios se observa que la componente principal 1 tiene un efecto de 62.9% de representa, el efecto acumulado de las principales componentes 1 y 2 es del 92.4%, estos resultados son adecuados para realizar el análisis multivariante ya que la suma de los efecto de las dos primeras componentes principales tiene un efecto mayor al 90% del resto de componente principales. Analizando la gráfica de componentes y variables se demuestra que los experimentos 3.1, 3.2, 3.3, 4.1, 4.2 manifiestan una mayor similitud entre ellos y los experimentos 3.4, 4.3 y 4.4 predomina otra similitud entre estos. Se observaron que las muestras que presenta la banda de plasmón más aguda son 3.1, 3.2, 3.3, 4.1, 4.2; mientras que las bandas de plasmón menos agudas son 3.4, 4.3 y 4.4. En el análisis multivariante se tomó a una parte de la región Vis del espectro que incluya a la banda del plasmón típico de las NPsCu se encuentra entre 580 y 590nm [57-63].

Tabla 8. Matriz de correlación de los valores propios calculado mediante el software Minitab 16.

Eigenanalysis of the Correlation Matrix

Eigenvalue	5.0281	2.3629	0.5654	0.0256	0.0157	0.0018	0.0005	0.0000
Proportion	0.629	0.295	0.071	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000
Cumulative	0.629	0.924	0.995	0.998	1.000	1.000	1.000	1.000

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
3.1	0.300	-0.477	-0.031	-0.281	0.701	0.129	0.213	0.220
3.2	0.249	-0.536	0.036	0.578	-0.006	-0.441	-0.206	-0.280
3.3	0.320	0.026	0.925	-0.077	-0.126	0.132	-0.045	0.022
3.4	-0.390	-0.300	0.136	-0.643	-0.046	-0.344	-0.152	-0.427
4.1	0.437	-0.083	-0.166	-0.260	-0.504	-0.345	0.563	0.129
4.2	0.405	-0.229	-0.291	-0.248	-0.338	0.462	-0.552	-0.067
4.3	-0.326	-0.441	0.057	0.194	-0.246	0.555	0.473	-0.255
4.4	-0.363	-0.374	0.091	0.023	-0.249	-0.109	-0.203	0.778

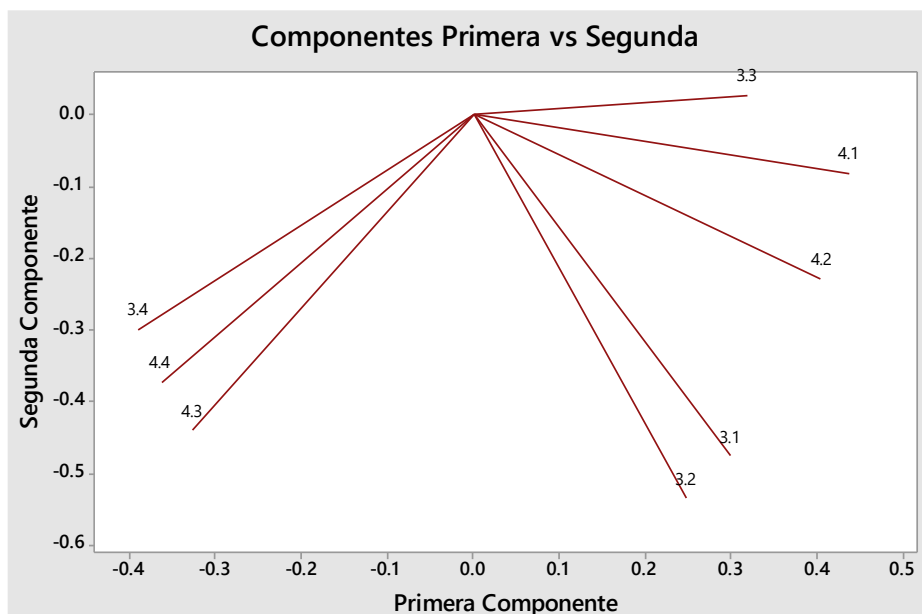


Figura 47. Componentes y variables del análisis multivariante que se indica en la tabla 8.

Los espectros UV-Vis se les realizaron la deconvolución de una región del espectro de las muestras que comprende los 520 a 640nm dentro del cual se encuentra la banda del plasmón del Cu. Las funciones utilizadas en este proceso son las funciones gaussianas que son recomendadas por la literatura ^[74] para el análisis de los espectros UV-Vis. Lo que se busca mediante este análisis es encontrar funciones gaussianas que representes la banda de absorción del principal grupo de NPsCu en el espectro de las muestra de la mejor manera sin la superposición de otros grupos funcionales y otros grupos de NPsCu menos representativos del espectro.

Se utilizaron tres funciones gaussianas para cada espectro de cada muestra, las funciones gaussianas tiene la siguiente forma:

$$y = y_0 + \left(\frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \right) e^{\left(-2 \left(\frac{(x-x_c)}{w} \right)^2 \right)} \quad (6.1.1.8)$$

Para la muestra C1 se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 9. Datos de 3.1 gaussiana 1.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 1	y0	0.02993	1.87E-04
	xc	579.6138	0
	w	25.53015	0
	A	3.1496	0
	sigma	12.76507	
	FWHM	30.05945	
	Height	0.09844	

Tabla 10. Datos de 3.1 gaussiana 2.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 2	y0	0.02993	1.87E-04
	xc	550.2467	0
	w	96.60838	0
	A	7.88E+00	0
	sigma	48.30419	
	FWHM	113.7477	
	Height	0.0651	

Tabla 11. Datos de 3.1 gaussiana 3.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 3	y0	0.02993	1.87E-04
	xc	601.1739	0
	w	24.66488	0
	A	1.93333	0
	sigma	12.33244	
	FWHM	29.04068	
	Height	0.06254	

Tabla 12. Datos estadísticos 3.1.

Número de puntos	241
Grados de libertad	240
Chi cuadrado reducido	8.43E-06
Suma de residuales al cuadrado	0.00202
R cuadrado ajustado	0.99624

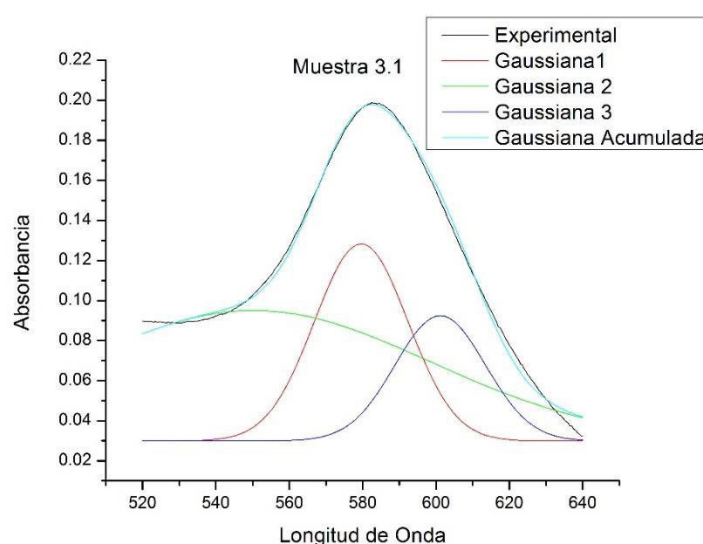


Figura 48. Banda de absorción experimental y bandas de absorción simulada.

Todos las deconvoluciones se realizaron con un Chi cuadrado reducido menor a $3.00e-05$ que nos indica una alta concordancia entre los datos experimentales y la función gaussiana acumulada simulada. En la figura 48 se tiene la imagen de la banda del espectro experimental, la simulada acumulada y también las funciones gaussianas que conforman la gaussiana acumulada.

De la figura 47, se utiliza la función gaussiana 1 para establecer el FWHM y el x_c que sería la longitud de onda de las máxima absorbancia. Se utiliza la deconvolución para poder determinar bandas de absorbancia que se superponen utilizándose funciones tipo gaussianas para el análisis de los espectros UV-Vis según Pekian [74], estas son tres funciones gaussianas se selecciona la que tiene mayor absorbancia y/o más proximidad con la intensidad de máxima absorción de la curva experimental, esta será la que tenga la mayor contribución a la banda del plasmón del espectro de la muestra. Este criterio se utiliza para las otras muestras, los resultados de convolución de las muestras se detallan en el anexo.

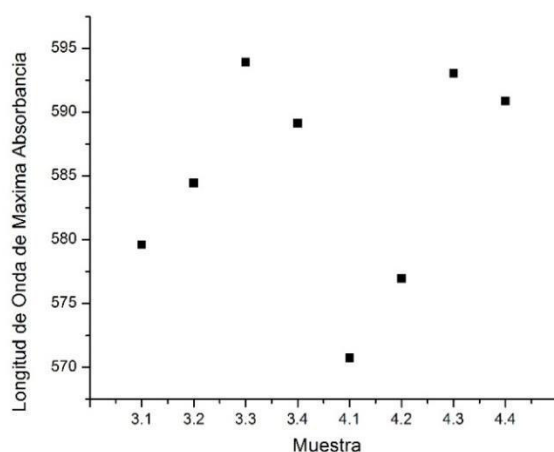


Figura 49. Longitud de absorbancia del plasmón vs las muestras.

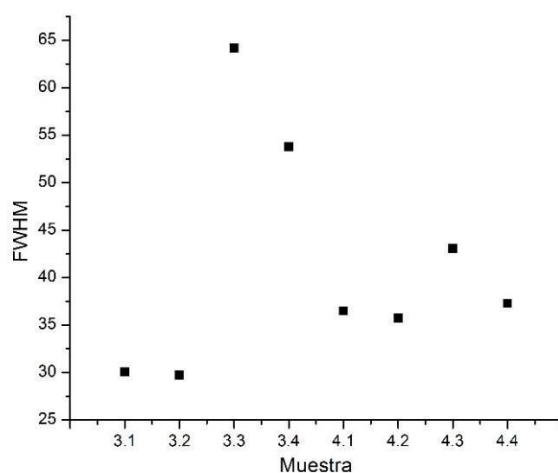


Figura 50. FWHM vs las muestras.

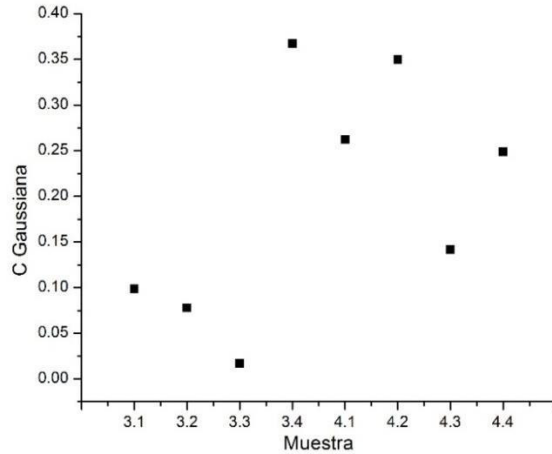


Figura 51. C de gaussiana vs las muestras.

En la figura 49, se observa la gráfica de la longitud de onda donde se da la máxima absorbancia por muestra presente, calculadas mediante deconvolución. El plasmón de las NPsCu que presenta un efecto isocrómico, posee un menor tamaño de grano. En la figura 50 se tiene la gráfica de FWHM vs las muestra, FWHM es el calculado mediante deconvolución. Cuando el FWHM es menor comparado con otro, la muestra que presenta un menor tamaño promedio, es la que tiene un menor FWHM. Se observa en las figuras 49 y 50 que la longitud de onda y FWHM poseen tendencias muy similares.

En la figura 51, la constante C de la gaussiana, hay una tendencia diferente respecto a las anteriores figuras, C se relaciona con el tamaño de la función gaussiana y no tiene una relación directa sobre el centroide de la gaussiana ni el FWHM de la gaussiana por lo cual su tendencia difiere considerablemente.

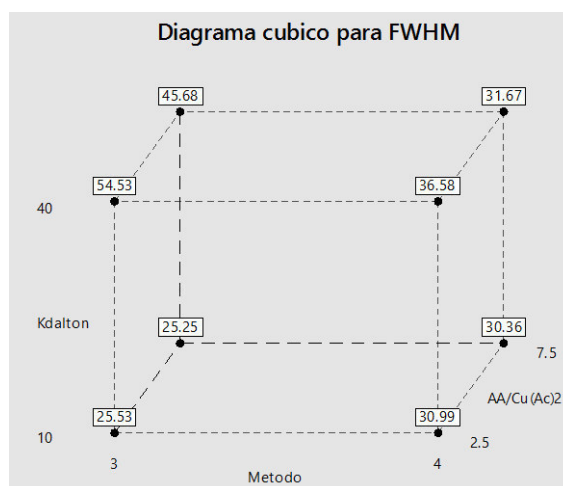


Figura 52. Diagrama de cubo para la variable de repuesta FWHM en función de los variables de síntesis.

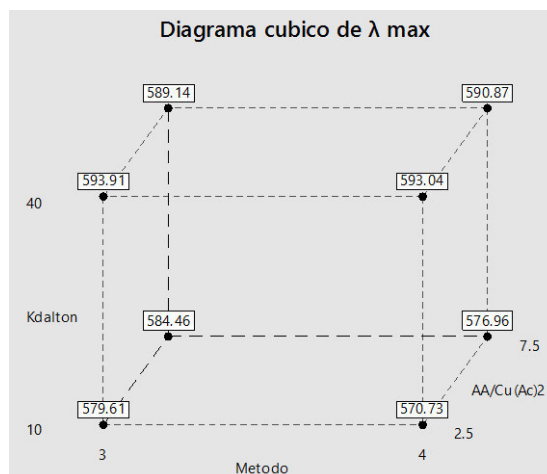


Figura 53. Diagrama de cubo para la variable de repuesta λ máx en función de los variables de síntesis.

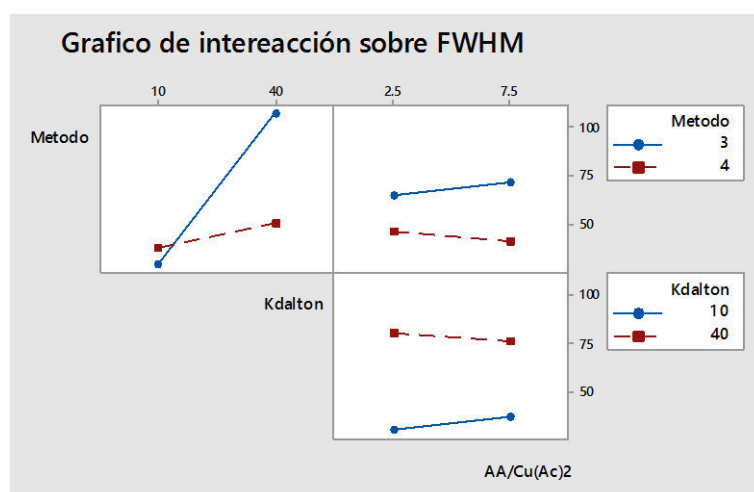


Figura 54. Diagrama de interacción para la variable de repuesta FWHM.

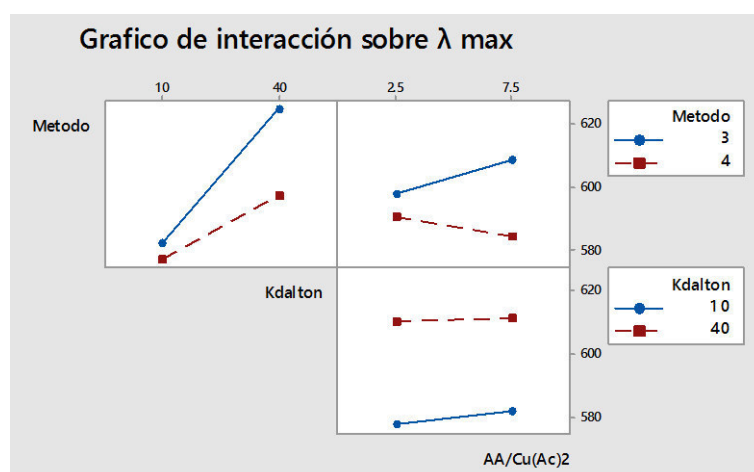


Figura 55. Diagrama de interacción para la variable de repuesta λ máx.

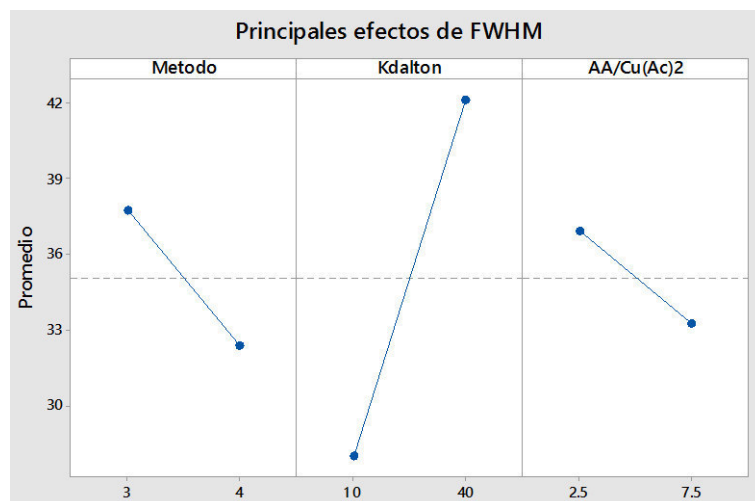


Figura 56. Diagrama de efectos principales para la variable de respuesta FWHM.

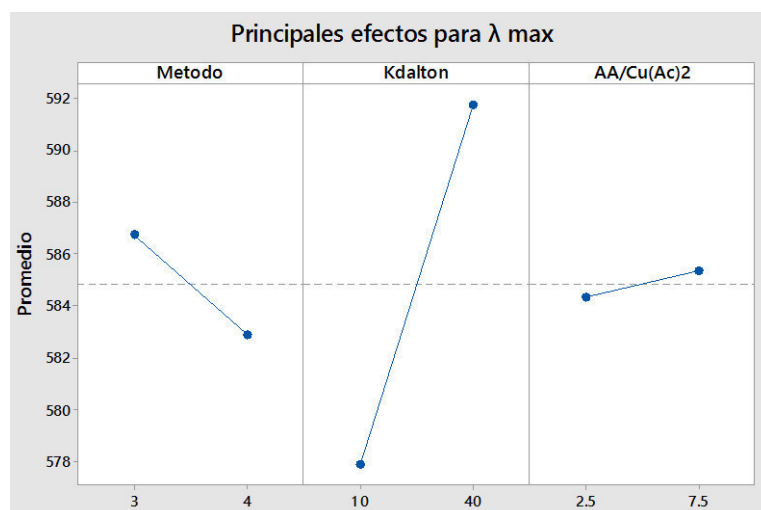


Figura 57. Diagrama de efectos principales para la variable de respuesta λ máx.

En las figuras del 52 al 57, se observan los diagramas tanto para el FWHM y el λ máx, en función de las variables de síntesis, las cuales son la relación molar del $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ respecto al AA, el tipo de PVP y el método de síntesis utilizado. Estos diagramas podemos observar las influencias de las variables de síntesis.

El incremento de la relación molar aparentemente tiene una ligera tendencia a favorecer la formación de NPsCu de menor tamaño y uniformemente distribuidas pero esta diferencia no es considerable, además de los antecedentes ^[56,57,68,69] se sabe que en estos tipo de sistemas cuando la relación molar del agente reductor y precursor es mayor o igual a 5 no se favorece, tampoco aumenta la velocidad de nucleación de las NPsCu que produciría una disminución del tamaño de partícula al aumentar esta relación molar.

En cambio, el efecto del tipo de PVP hay una tendencia hacia la formación de NPsCu de menor tamaño en 10KD como se observa las figuras 56 y 57 de efectos principales. El efecto de un

polímero de mayor peso molecular tiene un efecto dispersante mayor, pero a la hora de realizar la síntesis se utilizaron las mismas masa de PVP para ambos tipos, por lo que por una molécula de PVP de 40KD en un experimento, en el otro se tendrían cuatro moléculas de PVP de 10KD, demostrándose experimentalmente que para este tipo de sistemas, cuatro veces la cantidad de PVP de 10KD tiene un mayor efecto dispersante que una determinada cantidad de PVP de 40KD.

En las figuras 52 al 57, se observa que el método 2 favorece la formación de NPs de menor tamaño ya que las muestras sintetizadas mediante el método 2 presentan un efecto isotrópico de la longitud de onda de la máxima absorbancia y un menor FWHM.

Entonces se deduce que la región de óptima de síntesis es mediante el método 2 y utilizando PVP de 10KD, el efecto de la relación molar del precursor y el agente reductor no es trascendental respecto las condiciones trabajadas.

Adicionalmente se tiene las ecuaciones de optimización para las respuestas de los factores en las ecuaciones 6.1.1.9 y 6.1.1.10 son:

$$\lambda_{\text{máx}} = 606.9 - 12.04 \text{ Metodo} - 0.1030 \text{ Kdalton} + \frac{1.027 \text{ AA}}{\text{Cu}(\text{Ac})_2} + 0.2467 \text{ Metodo} * \text{Kdalton} + 0.1947 \text{ Metodo} * \text{AA/Cu}(\text{Ac})_2 - 0.08853 \text{ Kdalton} * \text{AA/Cu}(\text{Ac})_2 + 0.008133 \text{ Metodo} * \text{Kdalton} * \text{AA/Cu}(\text{Ac})_2 \quad (6.1.1.9)$$

$$FWHM = -27.89 + 14.15 \text{ Metodo} + 3.665 \text{ Kdalton} + \frac{1.583 \text{ AA}}{\text{Cu}(\text{Ac})_2} - 0.8518 \text{ Metodo} * \text{Kdalton} - 0.3560 \text{ Metodo} * \text{AA/Cu}(\text{Ac})_2 - 0.1429 \text{ Kdalton} * \text{AA/Cu}(\text{Ac})_2 + 0.02860 \text{ Metodo} * \text{Kdalton} * \text{AA/Cu}(\text{Ac})_2 \quad (6.1.1.10)$$

6 CONCLUSIONES

- Las nanopartículas tienen un tamaño promedio de 44nm.
- La síntesis de NPsCu se da en condiciones más óptimas en el sistema estudiado cuando el tiempo de adición del precursor y el agente reductor es de 3 min de irradiación; la potencia de ciclo óptima del MW sea de 20% o 10% y se utiliza agente dispersante de 10KD respecto al de 40KD para una misma masa de PVP.
- El método de 4 presenta una mayor eficiencia para la formación de NPs que el método 3, pero esto no es un factor trascendental.
- Los métodos matemáticos de análisis multivariante y de la deconvolución son adecuados para analizar la zona del plasmón del espectro visible de las NPsCu.
- El análisis factorial, es una herramienta interesante que nos permite analizar de manera cualitativa las tendencias de un menor tamaño o mayor tamaño de grano, a partir de la longitud de onda de máxima absorción, FWHM de la banda de absorción.

7 RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio previo del mayor valor de $\tan\delta$ a una temperatura comprendida entre 60°C-80°C mediante la variación de la frecuencia, al realizar la síntesis en estas condiciones se obtendrá una mayor eficiencia del calentamiento vía MW, se podría estudiar mejor efectos térmicos de la irradiación MW como el sobrecalentamiento para este tipo de sistemas.
- Trabajar la reacción a una temperatura constante de 80°C y una irradiación MW continua mediante un equipo MW de mononodo de manera que la temperatura sea constante, en este experimento se podrían observar los efectos no térmicos del MW para este tipo de sistemas.
- Para la síntesis de NPsCu por la técnica MW, utilizar un sistema de burbujeo de nitrógeno dentro del balón de reacción para trabajar en un atmosfera inerte y saturar el solvente de nitrógeno directamente.
- En la síntesis vía MW se recomienda trabajar con solventes de mayor tangente de delta, punto de ebullición y que sean compuestos con un buen efecto quelante como dietilenglicol, trietilenglicol, etc.
- Se recomendaría utilizar un mayor número de funciones gaussianas para analizar la banda del plasmón.

8 BIBLIOGRAFIA

- [1] Petit C., Taleb A. y Pileni M. P. Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties. *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 11, 1805-1810.
- [2] Chen S. y Sommers. J. M. Alkanethiolate-Protected Copper Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Morphological Evolution. *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105, 37, 8816-8820.
- [3] Haberland H. *Clusters of Atoms and Molecules*. New York: Springer-Verlag, **1994**.
- [4] Hayat M. A. *Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications*. New York: Academic Press, **1989**, 1.
- [5] Schmid, G. *Clusters and Colloids from Theory to Applications*. New York: VCH, **1994**.
- [6] Turton, R. *The Quantum Dot: A Journey into the Future of Microelectronics*. New York: Oxford University Press, **1995**.
- [7] Lisiecki I. and Pileni M. P. Synthesis of Copper Metallic Clusters using Reverse Micelles as Microreactors. *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, 115, 10, 3887-3896.
- [8] Pileni, M. P. and S. Chevalier. Comparison of the Photochemical Processes of Magnesium Tetraphenylporphyrin in Micellar and in Microemulsion Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1983**, 92, 2, 326-231.
- [9] Barrabés N., Just J., Dafinov A., Medina F., Fierro J. L. G., Sueiras J. E., Salagre P., Cesteros Y. "Catalytic Reduction of Nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on Active Carbon using Continuous Reactor: The Effect of Copper Nanoparticles." *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, 62, 77-85.
- [10] Mott, D., Galkowski J., Wang L., Luo J., and Zhong C. J. Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles. *Langmuir*, **2007**, 23, 10, 5740-5745.
- [11] Ressler T., Kniep B. L., Kasatkin I. and Schlögl R. The Microstructure of Copper Zinc Oxide Catalysts: Bridging the Materials Gap. *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44, 30, 4704-4707.
- [12] Vukojević S., Trapp O., Kiener C., Schüth F. and Grunwaldt J.D.. Quasi-Homogeneous Methanol Synthesis Over Highly Active Copper Nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition*, **2005**, 44, 48, 7978-7981.
- [13] Hoover N. N., Auten B. J. and Chandler B. D. Tuning Supported Catalyst Reactivity with Dendrimer-Templated Pt-Cu Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 17, 8606-8612.
- [14] Niu, Y. and R. M. Crooks. "Preparation of Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles using Organic Solvents." *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 18, 3463-3467.

- [15] Eastman J. A., Choi. S. U., Li S., Yu W. y Thompson L. J. Anomalously Increased Effective Thermal Conductivities of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Copper Nanoparticles. *Applied Physics Letters*, **2001**, 78, 6, 718-720.
- [16] Lu L., Sui M. L. and Lu K. Superplastic Extensibility of Nanocrystalline Copper at Room Temperature Science, **2000**, 287, 5457, 1463-1466.
- [17] Jeong S., Woo K., Kim D., Lim S., Kim J. S., Shin H., Xia, Y. and Moon J. Controlling the Thickness of the Surface Oxide Layer on Cu Nanoparticles for the Fabrication of Conductive Structures by Ink-Jet Printing. *Advanced Functional Materials*, **2008**, 18, 5, 679-686.
- [18] Maria Del Carmen Juárez. Síntesis de Micro/Nanoestructuras de Óxido de Cobre I y II en dispersión coloidal. Instituto Politécnico Nacional. México. **2009**, 20-25.
- [19] Feldheim, D. L., and Foss Jr., C. A. *Metal Nanoparticles; Synthesis, Characterization, and Applications*. New York. **2002**.
- [20] Siegel R. W., Hu E. and Roco M. C. *Nanostructure Science and Technology: R & D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices*. Dordrecht: Kluwer, **1999**, 40-45.
- [21] García-Santibañez F., Barragán-Vidal A., Gutiérrez A., Mendoza M., Ascencio J. A. Experimental and Simulated Analysis of Cu Nanoparticles Produced by Cooled Sample Irradiation. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, **2000**, 71,2, 219, |.
- [22] Yeh M. S., Yang Y.S., Lee Y. P., Lee H.F., Yeh, Y. H. y Yeh C. S. Formation and Characteristics of Cu Colloids from CuO Powder by Laser Irradiation in 2-Propanol. *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 33, 6851-6857.
- [23] Liz Marzán, Luis M. Nanometals: Formation and Color." *Materials Today*, **2004**, 7, 2, 26-31.
- [24] Joshi S. S., Patil S. F., Iyer V. and Mahumuni. S. Radiation Induced Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles. *Nanostructured Materials*, **1998**, 10, 7, 1135-1144.
- [25] Xie S. Y., Ma, Z. J., Wang C. F., Lin S.C., Jiang Z.Y, Huang R.B. and Zheng L. S. Preparation and Self-Assembly of Copper Nanoparticles via Discharge of Copper Rod Electrodes in a Surfactant Solution: A Combination of Physical and Chemical Processes. *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**, 177, 10. 3743-3747.
- [26] Kumar R. V., Mastai Y., Diamant Y. and Gedanken. A. Sonochemical Synthesis of Amorphous Cu and Nanocrystalline Cu Sub 2 O Embedded in a Polyaniline Matrix. *Journal of Materials Chemistry, CSA Materials Research Database with Metadex*, **2001**, 11,4, 1209-1213.
- [27] Wang Z. L. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and their Assemblies. *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104, 6, 1153-1175.
- [28] Wu Szu-Han and Dong-Hwang Chen. Synthesis of High-Concentration Cu Nanoparticles in Aqueous CTAB Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 273, 1, 165-169.

- [29] Y. Zhao, Zhu J.J., Hong J.M., Bian N. and Chen H.Y. Microwave-Induced Polyol-Process Synthesis of Copper and Copper Oxide Nanocrystals with Controllable Morphology. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2004**, 4072-4080.
- [30] Cushing, B., L; Kolesnichenko, V. L., and O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893–3946.
- [31] Nchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A., Green C. **2004**, 6, 128–141.
- [32] Neas E. D., Coolins M. J. In *Introduction to Microwave Sample Preparation* (H.M. Kingston, L.B. Jassic, eds.), ACS Professional Reference Book, Washington. **1988**, 2, 7–32.
- [33] Von Hippel A. R., *Dielectric Materials and Applications*, MIT Press, Cambridge, MA, USA, **1954**, 4-8.
- [34] Baghurst D. R. and Mingos D. M. P., *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 1–47.
- [35] Gabriel C., Gabriel S., Grant E. H., Halstead B. S., Mingos D. M. P. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 213–223,
- [36] Stass D. V., Woodward J. R., Timmel C. R., Hore P. J., McLauchlan K. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 15–22.
- [37] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 213–223.
- [38] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC, 2002.
- [39] Whittaker A. G.; Mingos D. J. *Chem. Soc., Dalton Trans*, **1995**, 2073–2079.
- [40] Cotterill I. C., Usyatinsky A. Y., Arnold J. M., Clark D. S., Dordick J. S., Michels P. C., Khmelnitsky Y. L. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1117–1120.
- [41] Stuerga D., Gonon K., Lallemand M. *Tetrahedron*, **1993**, 49, 6229–6234.
- [42] Perreux L., Loupy, A. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9199–9223.
- [43] Cotterill I. C., Usyatinsky A. Y., Arnold J. M., Clark D. S., Dordick J. S., Michels P. C., Khmelnitsky, Y. L. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1117–1120.
- [44] Baghurst D.R., Mingos D. M. P. *J. Chem Commun.* **1992**, 674.
- [45] *Microwaves in Organic Synthesis*. Ed. A. Loupy, A. de la Hoz. 3er Edición, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 46-52.
- [46] A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 164 b) A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, J. *Microwave Power Electromagn Energy*, **2007**, 41, 44.
- [47] M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C. O. Kappr, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 36.
- [48] Marck i. Sockman. Interaction of a Copper Surface with Light: Plasmóns, Electrons & Molecular Vibrations. *Journal Physics Today*, **2011**, 30, 39-44.
- [49] A.J.Garratt-Reed y D.C.Bell, *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope* (BIOS Scientific Publishers Limited. **2003**.
- [50] B. D. Cullity S.R. Stock “*Elements of X-Ray Diffraction*” 3rd Ed. Prentice Hall, **2001**.

- [51] C. Hammond "The Basics of Crystallography and Diffraction" International Union of Crystallography, Oxford University Press, **2000**.
- [52] Brent Fultz and James Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2001**.
- [53] Reed S. J. B., Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology, Cambridge University Press, **2005**.
- [54] Yu Z., Jun-Jie Z., Jian-Min H., Ningsheng B. y Hong-Yuan C. Microwave-Induced Polyol-Process Synthesis of Copper and Copper Oxide Nanocrystals with Controllable Morphology. European Journal of Inorganic Chemistry, **2004**, 4072-4080.
- [55] Abreo V., Perez P. and Gutiérrez G. Synthesis of Cu Nanoparticles for Preparation of Nanofluids. NSTI-Nanotech, **2008**, 1, 424-427.
- [56] Yu W., Xie H., Chen L., Li Y. y Zhang C. Synthesis and Characterization of Monodispersed Copper Colloids in Polar Solvents. Nanoscale Research Letters, **2009**, 4, 465.
- [57] Xiong J., Wang Y., Xue Q. and Xuedong W. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid. Green Chemistry, **2011**, 13, 900.
- [58] Qing-Ming L., Yasunami T., Kuruda K., Okido M. Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, **2012**, 22, 2198.
- [59] Seyedsadjadi M., Mashayekhshams P. The Effect of Polyvinylpyrrolidone on the Formation of Copper Nanoplates in Wet-Chemical Reduction Method. International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials, **2013**, 4, 209.
- [60] Fievet F., Fievet-Vincent F., Lagier J. P., B. Dumontb y M. Figlarz. Controlled Nucleation and Growth of Micrometre-size Copper Particles Prepared by the Polyol Process. Journal de material, **1993**, 3, 6, 627-632.
- [61] Park B. K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S. and Kim J. S. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. Journal of Colloid and Interface Science, **2007**, 311, 417–424.
- [62] Lee Y., Choi J., Lee K. J., Stott N. E. and Kim D. Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics. Nanotechnology, **2008**, 19, 41, 5604-5611.
- [63] Zhang H., Siegert U., Liu R., Cai W.B. Facile Fabrication of Ultrafine Copper Nanoparticles in Organic Solvent. Nanoscale Res. Lett. **2009**, 4, 705–708.
- [64] Han T., Song Z., He J. and Li S. Influence of ascorbic acid on the stabilization of the copper suspension colloids. Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, **2010**, 4, 180.
- [65] Ramyadevi J., Jeyasubramanian K., Marikani A., Rajakumar G., Rahuman A. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles. Materials Letters, **2012**, 71, 114–116.

- [66] Chung S. C., Yun H. J., Min G. K. y Hyuck M. L., Control of chemical kinetics for sub-10 nm Cu nanoparticles to fabricate highly conductive ink below 150 C. *Nanotechnology*, **2012**, 23, 5601-5609.
- [67] Meshesha B., Barrabés N., Medina F., Sueiras J. Polyol mediated synthesis & characterization of Cu nanoparticles: Effect of 1-hexadecylamine as stabilizing agent. 1st WSEAS International Conference on Nanotechnology, **2009**, ISBN: 978-960-474-059-8.
- [68] Hai-tao Z., Can-ying Z., Yan-sheng Y. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth*, **2004**, 270, 722–728.
- [69] Blois M., Albonetti S., Dondi M., Martelli C., Baldi G. Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, **2011**, 13, 127–138.
- [70] Kawasaki H., Kosaka Y., Myoujin Y. Microwave-assisted polyolsynthesis of copper nanocrystals without using additional protective agents. *Chem Commun*, **2011**, 47, 7740–7742.
- [71] Nishioka M., Miyakawa M., Daino Y., Kataoka H., Koda H., Sato K. y Suzuki T. M. Single-Mode Microwave Reactor Used for Continuous Flow Reactions under Elevated Pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2013**, 52, 4683–4687.
- [72] Raspolli Galletti A. M., C. A., Mirko Marraccib, F. Piccinelli, B. Tellini. Novel microwave-synthesis of Cu nanoparticles in the absence of any stabilizing agent and their antibacterial and antistatic applications. *Applied Surface Science*, **2013**, 280, 610-618.
- [73] Nikkam N., Ghanbarpour M., Saleemi M., Haghighi E. B., Khodabandeh R., Muhammeda M., Palmb B. and Toprak M. S. Experimental investigation on thermo-physical properties of copper/diethylene glycol nanofluids fabricated via microwave-assisted route. *Applied Thermal Engineering*, **2014**, 65, 158-165.
- [74] Pelikan P., Cepan M. and Liska M. Application of numerical Methods in Molecular Spectroscopy, CRC Pres, Boca Raton F.L. **1993**.
- [75] Bellamy. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, **1954**.

9 ANEXO

10.1 Espectrofotómetro Genesys UV-VIS S10

- Diseño óptico Doble haz - Detector interno de referencia
- Ancho de banda espectral 1,8nm
- Fuente de luz Lámpara flash de xenón
- Detector Doble Fotodiodos de silicio
- Longitud de onda:
- Rango 190 - 1.100nm
- Fotometría: Rango de linealidad de 3,5 A hasta 260nm
- Exactitud $1,0A \pm 0,005A$
- Corrimiento $< 0,0005A/h$
- Pantalla Gráfica con retroiluminación LED. 9,7 x 7,1 cm (3,8 x 2,8pulg)



Figura 58. El espectrofotómetro Genesys UV-VIS S10.

10.2 Espectrómetro de Fluorescencia por Rayos X en Energía Dispersiva

Características del equipo

- Tamaño (7x10x2,5cm³).
- Consumo energía (2,5W).
- Peso (180g).
- Comunicación USB y RS232.
- Si-PIN para la detección de rayos X.
- Refrigerador termoeléctrico de 2-etapas.
- Área: de 6 a 25 mm².
- Resolución: 145-260 eV FWHM a 5.9keV.
- Rango de energía óptima: 1 keV y 40keV.
- Tasa de conteo máxima: Hasta 2x10⁵cps.

Características del detector

- Si-PIN para la detección de rayos X.
- Refrigerador termoeléctrico de 2-etapas.
- Área: de 6 a 25 mm².
- Grosor: 500 micras.
- colimador de multicamadas.



Figura 59. Analizador de fluorescencia de rayos x por energía dispersiva (EDXRF).

10.3 Difractómetro de Rayos X D8-Focus (Brucker)



Figura 60. Difractómetro de Rayos X para muestras de polvo policristalino Brucker.

Difracción de Rayos-X: La cristalinidad y composición de fases de las NPsCu fueron investigadas empleando un Difractómetro de Rayos X D8-Focus (Brucker) operado a 40 kV, 40 mA. Radiación Cu ($K\alpha$), “slit” receptor de 0,1 mm, “slit” de divergencia de 1mm, y “soller” de 2,5°, con detector de centelleo. Los difractogramas de rayos X se registraron entre los rangos de 10° a 70° en pasos de 0,05° en un tiempo de 5 s por cada paso.

10.4 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) FEI Quanta 200

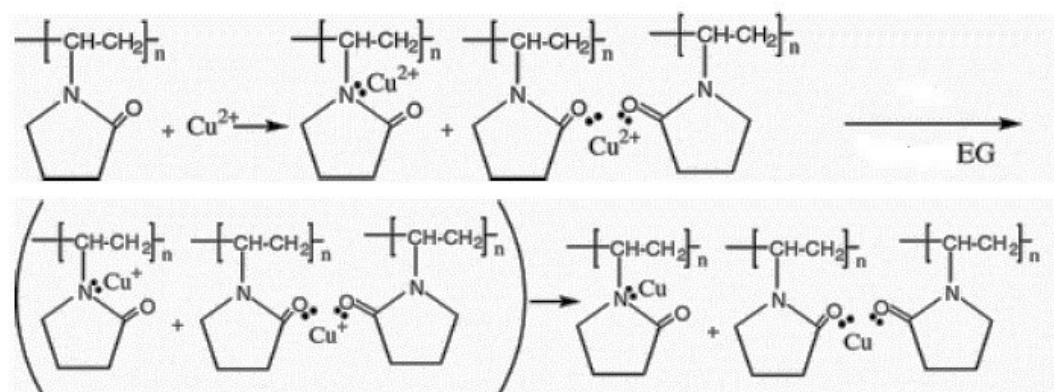
Microscopia Electrónica de Barrido: La morfología y dispersión de las NPsCu fueron evaluadas con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) FEI Quanta 200 operado a 30Kv, Sonda de corriente: hasta 2 μ A -continuamente ajustable. Fuente de tungsteno, detector de estado sólido (SSD), resolución de hasta 3 nm. Condición operativa para el análisis: modo ambiental.



Figura 61. Microscopio electrónico de barrido (MEB).

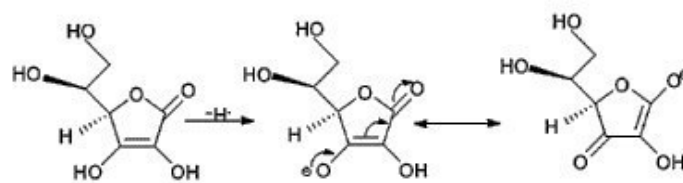
10.5 Reacciones Químicas Adicionales

Reacción del PVP con el $\text{Cu}(\text{Ac})_2$.

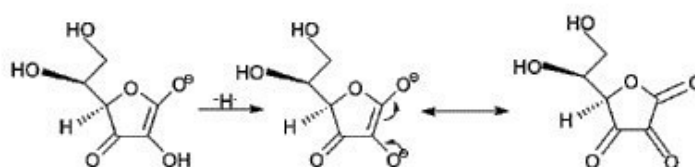


(10.5.1)

Reacción de reducción de los iones Cu^{2+} con el AA.



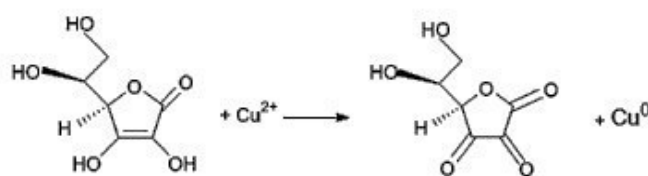
(10.5.2)



(10.5.3)



(10.5.4)



(10.5.5)

9.6 Resultados de las de convoluciones

Para la muestra 3.2 se tiene los siguientes resultados y se escogió la gaussiana 1.

Tabla 13. Datos de 3.2 gaussiana 1.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 1	y0	0.12334	1.92E-04
	xc	584.5634	0
	w	25.25328	0
	A	2.47233	0
	sigma	12.62664	
	FWHM	29.73347	
	Height	0.07811	

Tabla 14. Datos de 3.2 gaussiana 2.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 2	y0	0.12334	1.92E-04
	xc	607.9044	0
	w	24.1077	0
	A	1.30311	0
	sigma	12.05385	
	FWHM	28.38464	
	Height	0.04313	

Tabla 15. Datos de 3.2 gaussiana 3.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 3	y0	0.12334	1.92E-04
	xc	566.3104	0
	w	70.48737	0
	A	4.28789	0
	sigma	35.24369	
	FWHM	82.99254	
	Height	0.04854	

Tabla 16. Datos estadísticos de 3.2.

Número de puntos	241
Grados de libertad	240
Chi cuadrado reducido	8.89E-06
Suma de residuales al cuadrado	0.00213
R cuadrado ajustado	0.99368

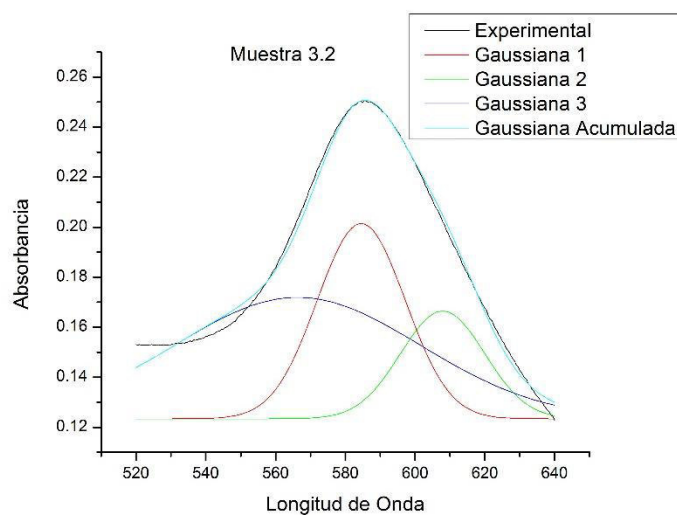


Figura 62. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 3.2.

Para la muestra 3.3 se tiene los siguientes resultados y se escogió la gaussiana 3.

Tabla 17. Datos de 3.3 gaussiana 1.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 1	y0	-0.00248	3.27E-05
	xc	593.91725	0
	w	54.52569	0
	A	1.16183	0
	sigma	27.26284	
	FWHM	64.19909	
	Height	0.017	

Tabla 19. Datos de la 3.3 gaussiana 3.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 3	y0	-0.00248	3.27E-05
	xc	667.80498	0
	w	62.79547	0
	A	0.92694	0
	sigma	31.39773	
	FWHM	73.93601	
	Height	0.01178	

Tabla 18. Datos de 3.3 gaussiana 2.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 2	y0	-0.00248	3.27E-05
	xc	524.19384	0
	w	29.54302	0
	A	0.38364	0
	sigma	14.77151	
	FWHM	34.78425	
	Height	0.01036	

Tabla 20. Datos estadísticos de 3.3.

Número de puntos	241
Grados de libertad	240
Chi cuadrado reducido	2.57E-07
Suma de residuales al cuadrado	6.17E-05
R cuadrado ajustado	0.97995

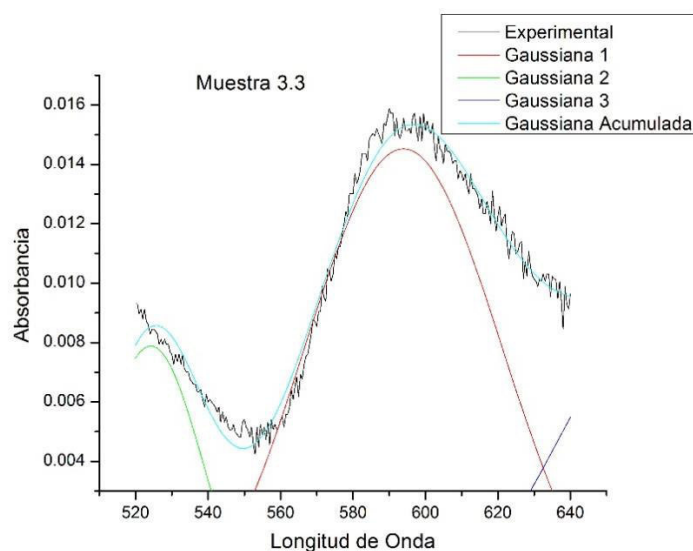


Figura 63. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 3.3.

Para la muestra 3.4 se tiene los siguientes resultados y se escogió la gaussiana 3.

Tabla 21. Datos de 3.4 gaussiana 1.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 1	y0	0.03757	2.37E-04
	xc	589.1416	0
	w	45.68245	0
	A	21.0173	0
	sigma	22.84122	
	FWHM	53.78697	
	Height	0.36709	

Tabla 22. Datos de 3.4 gaussiana 2.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 2	y0	0.03757	2.37E-04
	xc	637.8292	0
	w	44.16931	0
	A	17.95339	0
	sigma	22.08465	
	FWHM	52.00539	
	Height	0.32431	

Tabla 23. Datos de 3.4 gaussiana 3.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 3	y0	0.03757	2.37E-04
	xc	528.32659	0
	w	33.73673	0
	A	2.6708	0
	sigma	16.86837	
	FWHM	39.72197	
	Height	0.06317	

Tabla 24. Datos estadísticos de 3.4.

Número de puntos	241
Grados de libertad	240
Chi cuadrado reducido	1.35E-05
Suma de residuales al cuadrado	3.25E-03
R cuadrado ajustado	0.99923

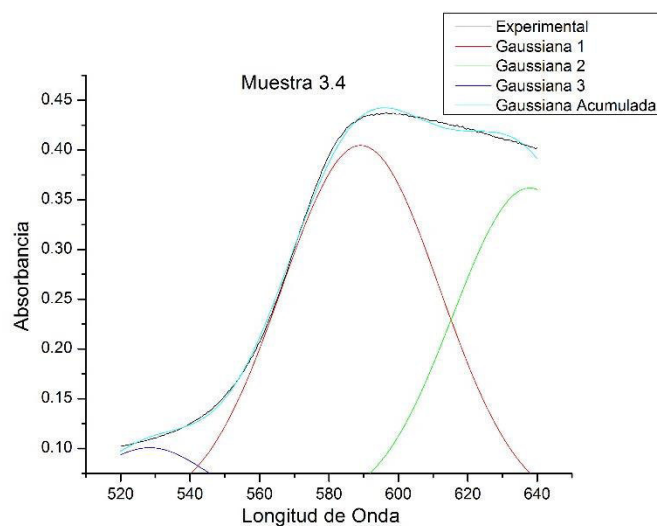


Figura 64. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 3.4.

Para la muestra 4.1 se tiene los siguientes resultados y se escogió la gaussiana 1.

Tabla 25. Datos de 4.1 gaussiana 1.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 1	y0	0.0699	6.09E-04
	xc	570.73204	0.06044
	w	30.99522	0.15719
	A	10.19432	0.06067
	sigma	15.49761	
	FWHM	36.49408	
	Height	0.26242	

Tabla 26. Datos de 4.1 gaussiana 2.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 2	y0	0.0699	6.09E-04
	xc	526.9833	0
	w	57.48859	0
	A	28.22083	0
	sigma	28.7443	
	FWHM	67.68764	
	Height	0.39168	

Tabla 27. Datos de 4.1 gaussiana 3.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 3	y0	0.0699	6.09E-04
	xc	585.67042	0
	w	39.93724	0
	A	7.66588	0
	sigma	19.96862	
	FWHM	47.02251	
	Height	0.15315	

Tabla 28. Datos estadísticos 4.1.

Número de puntos	241
Grados de libertad	237
Chi cuadrado reducido	2.88E-05
Suma de residuales al cuadrado	6.82E-03
R cuadrado ajustado	0.9991

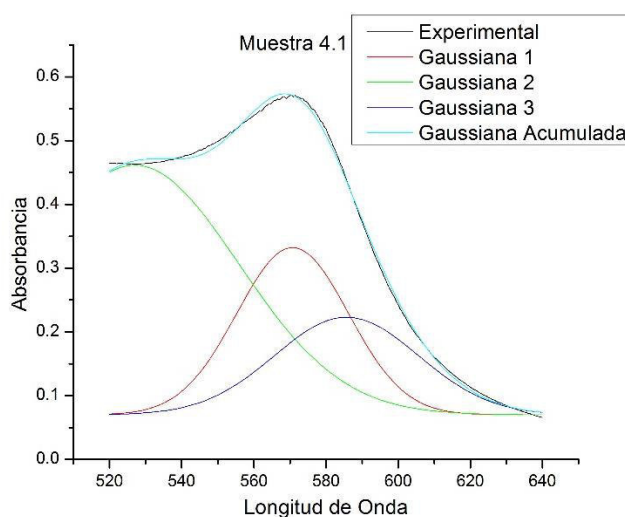


Figura 65. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 4.1.

Para la muestra 4.2 se tiene los siguientes resultados y se escogió la gaussiana 1.

Tabla 29. Datos de 4.2 gaussiana 1.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 1	y0	0.10824	3.29E-04
	xc	576.95723	0
	w	30.36006	0
	A	13.3139	0
	sigma	15.18003	
	FWHM	35.74624	
	Height	0.3499	

Tabla 30. Datos de 4.2 gaussiana 2.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 2	y0	0.10824	3.29E-04
	xc	530.97539	0
	w	84.96637	0
	A	47.99445	0
	sigma	42.48319	
	FWHM	100.04026	
	Height	0.4507	

Tabla 31. Datos de 4.2 gaussiana 3.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 3	y0	0.10824	3.29E-04
	xc	599.67053	0
	w	38.41475	0
	A	4.89229	0
	sigma	19.20738	
	FWHM	45.22991	
	Height	0.10161	

Tabla 32. Datos estadísticos de 4.2.

Número de puntos	241
Grados de libertad	240
Chi cuadrado reducido	2.60E-05
Suma de residuales al cuadrado	6.25E-03
R cuadrado ajustado	0.99934

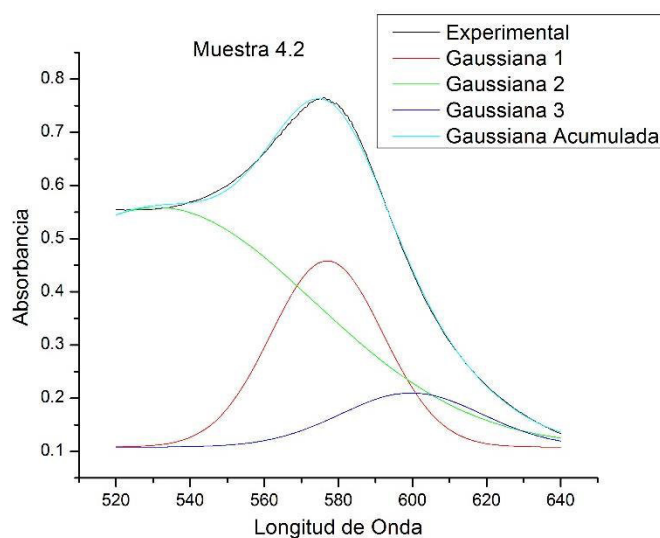


Figura 66. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 4.2.

Para la muestra 4.3 se tiene los siguientes resultados y se escogió la gaussiana 2.

Tabla 33. Datos de 4.3 gaussiana 1.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 1	y0	0.07277	1.60E-04
	xc	593.04643	0
	w	36.58393	0
	A	6.48778	0
	sigma	18.29197	
	FWHM	43.07429	
	Height	0.1415	

Tabla 34. Datos de 4.3 gaussiana 2.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 2	y0	0.07277	1.60E-04
	xc	632.09763	0
	w	45.41484	0
	A	6.78776	0
	sigma	22.70742	
	FWHM	53.47189	
	Height	0.11925	

Tabla 35. Datos de 4.3 gaussiana 3.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 3	y0	0.07277	1.60E-04
	xc	571.33949	0
	w	28.40566	0
	A	1.01901	0
	sigma	14.20283	
	FWHM	33.44511	
	Height	0.02862	

Tabla 36. Datos estadísticos 4.3.

Número de puntos	241
Grados de libertad	240
Chi cuadrado reducido	6.20E-06
Suma de residuales al cuadrado	1.49E-03
R cuadrado ajustado	0.99863

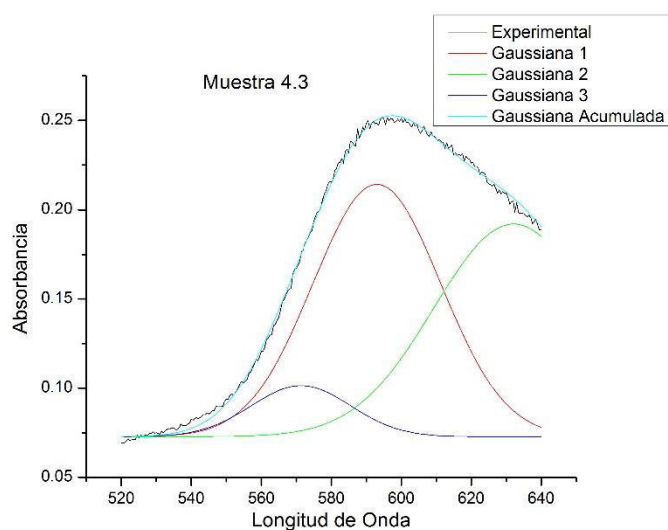


Figura 67. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 4.3.

Para la muestra 4.4 se tiene los siguientes resultados y se escogió la gaussiana 1.

Tabla 37. Datos de 4.4 gaussiana 1.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 1	y0	0.32891	1.70E-03
	xc	590.87742	0
	w	31.67517	0
	A	9.8778	0.04924
	sigma	15.83759	
	FWHM	37.29467	
	Height	0.24882	

Tabla 38. Datos de 4.4 gaussiana 2.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 2	y0	0.32891	1.70E-03
	xc	624.04258	0
	w	73.91047	0.66922
	A	52.90523	0.61147
	sigma	36.95524	
	FWHM	87.02293	
	Height	0.57113	

Tabla 39. Datos de 4.4 gaussiana 3.

		Valor	Error Estándar
Gaussiana 3	y0	0.32891	1.70E-03
	xc	573.4035	0
	w	21.85672	0.77459
	A	1.6511	0.11794
	sigma	10.92836	
	FWHM	25.73432	
	Height	0.06027	

Tabla 40. Datos estadísticos de 4.4.

Número de puntos	241
Grados de libertad	235
Chi cuadrado reducido	1.83E-05
Suma de residuales al cuadrado	4.31E-03
R cuadrado ajustado	0.99972

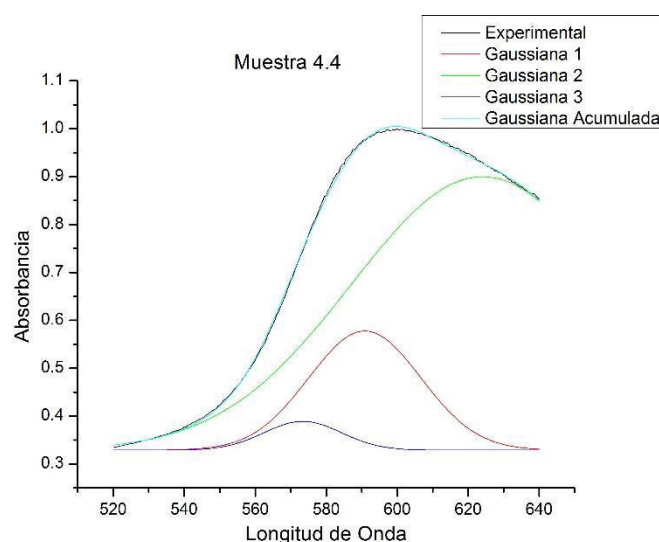


Figura 68. Banda de absorción experimental y simulada de la muestra 4.4.